

Title	ニッケル-アルミニウム $\beta$ 1相合金および鉄基合金のマルテンサイト変態と形状記憶効果に関する研究
Author(s)	江南, 和幸
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46">https://hdl.handle.net/11094/46</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ニッケル—アルミニウム $\beta_1$ 相合金  
および鉄基合金のマルテンサイト  
変態と形状記憶効果に関する研究

江南 和幸

# 目 次

第 1 章	序 言	1
第 2 章	Ni-Al $\beta_1$ 相合金のマルテンサイト変態	3
第 1 節	緒 言	3
第 2 節	実 験 方 法	5
第 3 節	実 験 結 果	6
第 4 節	考 察	21
第 5 節	結 論	25
第 3 章	63.8 Ni-1 Co-Al 合金マルテンサイトの焼戻し組織	26
第 1 節	緒 言	26
第 2 節	実 験 方 法	26
第 3 節	実 験 結 果	27
第 4 節	300°C 初期時効時の焼戻しマルテンサイトの結晶構造の決定	33
第 5 節	考 察	42
第 6 節	結 論	44
第 4 章	マルテンサイト変態と形状記憶効果—現時点までの研究の経過と総括	45
第 1 節	緒 言	45
第 2 節	形状記憶効果の研究の発展の経緯	46
第 5 章	Ni-Al $\beta_1$ 相合金に於ける形状記憶効果と変形挙動—1 63.8 Ni-1 Co-Al (合金A) マルテンサイトについて	53
第 1 節	緒 言	53
第 2 節	実 験 方 法	53
第 3 節	実 験 結 果	53
第 4 節	考 察	67
第 5 節	結 論	69
第 6 章	Ni-Al $\beta_1$ 相合金の形状記憶効果と変形挙動—2 Co を含まない Ni-Al $\beta_1$ 相合金の形状記憶効果と擬弾性	70
第 1 節	緒 言	70
第 2 節	実 験 方 法	70
第 3 節	実 験 結 果	71

第 4 節	考 察	.....	83
第 5 節	結 論	.....	86
第 7 章	18-8 ステンレス鋼のマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果	.....	87
第 1 節	緒 言	.....	87
第 2 節	実 験 方 法	.....	88
第 3 節	実 験 結 果	.....	88
第 4 節	考 察	.....	99
第 5 節	結 論	.....	102
第 8 章	Fe-18.5 wt.% Mn 合金の形状記憶効果	.....	103
第 1 節	緒 言	.....	103
第 2 節	実 験 方 法	.....	104
第 3 節	実 験 結 果	.....	104
第 4 節	考 察	.....	110
第 5 節	結 論	.....	112
第 9 章	可逆形状記憶効果	.....	113
第 1 節	緒 言	.....	113
第 2 節	実 験 方 法	.....	114
第 3 節	実 験 結 果	.....	116
第 4 節	考 察	.....	125
第 5 節	結論ならびに総括	.....	131
第 10 章	総 括	.....	132
	文 献	.....	136
	謝 辞	.....	139



# 第1章 序 言

鉄および鋼がすでに長い年月の間金属材料の主流をなしている技術学的な理由のひとつは、これらの材料に熱処理を施すことにより所望の性質をもった金属材料を得ることができることにある。鉄鋼の熱処理技術とは、鉄および鋼の固体における相変態、なかんずくマルテンサイト変態をいかにコントロールするかということに他ならない。それ故マルテンサイト変態の研究とその応用は金属学の絶えざる主題であった。ところで、マルテンサイト変態の研究が現代科学の対象として本格的に取り上げられたのは、ようやく1930年代、Kurdjumov、西山によるマルテンサイト結晶学の研究以後のことであった。以来マルテンサイト変態は金属材料学の立場からのみならず金属物理学の立場からも多くの注目を集め、数多くの研究が集積された。ところでマルテンサイト変態は元来鋼をオーステナイト状態から急冷した場合に生ずる特別な無拡散変態に対して名付けられた\*のものであったが、1938年 Greniger and Mooradian により Cu Zn 合金においてマルテンサイト変態が見出され、その後1949年 Kurdjumov and Khandros により Cu-Al-Ni合金において「熱弾性型」マルテンサイト変態が見出される、等の後では、マルテンサイト変態は、「原子の連携運動（シアー）を伴う無拡散変態」すべてを指すものとなった。現在では、鉄鋼材は勿論のことほとんどすべての $\beta$ -黄銅型合金、またチタニウム、コバルト等の純金属、化合物においても見い出されている。

さて、工学的な興味から言えば、マルテンサイト変態の研究は、やはり、鉄鋼のマルテンサイト変態に関する研究が極めて重要な意味を有していた。しかし、1960年代の前半、Ni Ti合金（ニチノール）においてマルテンサイト変態に伴う「形状記憶効果」（Shape Memory Effect）見い出され\*\*てからは、 $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金におけるマルテンサイト変態の研究は、工学的見地からも極めて重要な意義を持つものとなった。

変形を受けたマルテンサイト合金が母相の形状を記憶し、加熱すると母相の形状に戻るというのが形状記憶効果であるが、この現象はただ現象の奇妙さのみ興味があるわけではない。形状記憶効果（SM効果）は、固体の相変態を巨視的なものとして取り出すことが可能であることを示したという意味で重要であろう。鉄鋼材料の例を挙げれば明らかなごとく、相変態のコントロール、或いは相変態の応用、は金属材料開発の最も重要な方法の一つである。マルテンサイト変態に伴うSM効果は、まさしく相変態を巨視的に取り出すことができる。また相変態による物質の性質の変化をSM効果という巨視的現象を通じて、他の種々の性質（情報）の変化（例えば電氣的、磁氣的、光学的等々）に変換することが可能である。このように、マルテンサイト変態と形状記憶効果の研究は、ただ金属物理学の見地からのみでなく、新しい金属材料開発という現代的な課題から見ても

\*もう少し厳密に言えば、これは変態モードに名付けられた名称ではなく、変態生成相に対する名称であった。

\*\*1955年頃、Au Cd合金でも、SM効果に類した現象が見出されていたが特別の注意は払われなかった。

極めて重要である。

さて、上記のごとくその典型例を最初 Ni Ti 合金で見出された S M 効果は、その後 Cu - Al - Ni, Cu - Zn 合金等々の  $\beta$ -黄銅型合金でも次々と見出され、これまでの研究の中でも、S M 効果に関するいくつかの重要な知見と解釈が示されている。しかしなお、S M 効果とマルテンサイト変態との関連、S M 効果のメカニズム等々については残された研究課題は依然多い。特に S M 効果をそれが典型的に現われる  $\beta$ -黄銅型合金のみならず、マルテンサイト合金一般に共通の性質として捉え、マルテンサイト変態と S M 効果の関係、S M 効果の本質を明らかにすることは重要な研究課題である。

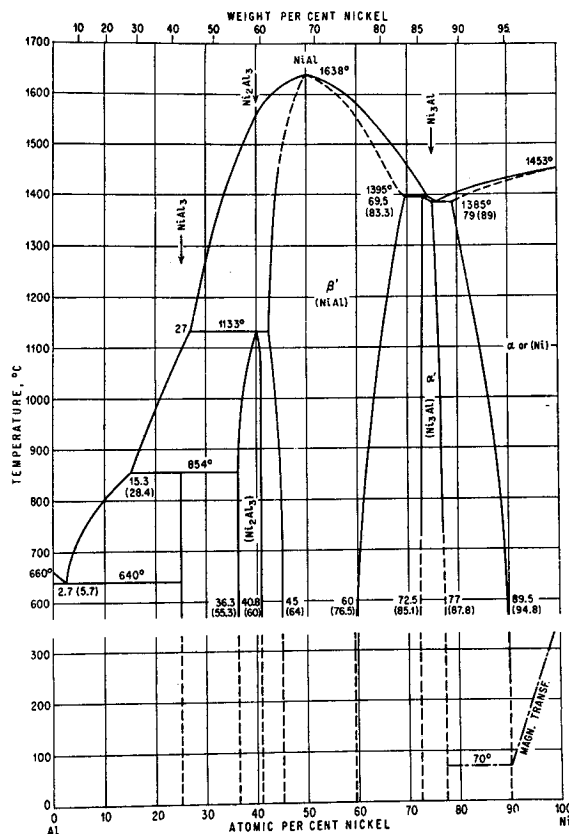
本論文は、以上の観点からマルテンサイト変態とそれに伴う S M 効果について、著者の得た研究結果をもとに論じようとするものである。先ず初め、本研究まで未だマルテンサイト変態の機構、結晶構造等の明らかでなかった Ni - Al  $\beta_1$  相合金のマルテンサイト変態、それに伴う形状記憶効果について述べる。また、Ni - Al  $\beta_1$  相合金については関連した現象として焼戻しマルテンサイト相に関する研究結果を述べる。次に  $\beta$ -黄銅型合金以外に於ても S M 効果を見出した例として著者が研究を行なった 18 - 8 ステンレス鋼、Fe - Mn 合金のマルテンサイト変態と S M 効果に関する研究結果を述べる。最後に著者らが最近見出した可逆形状記憶効果（これ迄の形状記憶効果が母相の形状のみを記憶したのと異なり、母相及びマルテンサイト両相の形状を記憶し、形状変化は加熱・冷却のサイクルに伴いくり返し実現する効果をいう）に関する研究結果を示し、これ迄の通常形状記憶効果、可逆形状記憶効果を含めて、S M 効果とマルテンサイト変態との関連についての統一的理解を与えんとする。

## 第2章 Ni-Al $\beta_1$ 相合金のマルテンサイト変態

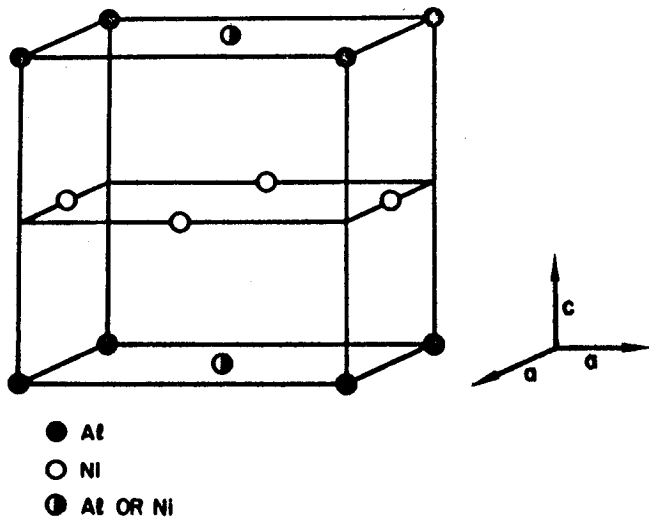
### 第1節 緒言

Ni-Al 系状態図において、CsCl 型構造を有する NiAl 相は Ni が 42 at% ~ 69.5 at% の広い組成範囲にわたり存在している。第 2-1 図に Hansen<sup>(1)</sup> による Ni-Al 二元系状態図を示す。NiAl 相はこの図では  $\beta'$  として示されているが、本論文では Warlimont<sup>(2)</sup> の記号に従い、これを  $\beta_1$  と呼ぶことにする。この  $\beta_1$  相は、もし Ni の価電子数を 0 とすれば、化学量論組成のところで、 $e/a = 3/2$  となり、いわゆる  $\beta$ -黄銅型電子化合物となる。 $3/2$  電子化合物がマルテンサイト変態をすることはよく知られており、CuZn, Cu<sub>3</sub>Al, Cu<sub>3</sub>Sn, AuCd 等多くの合金系においてすでにマルテンサイト変態の事実が詳しく確められている。このことから、 $\beta$ -黄銅と共通の結晶構造を有し、他の多くの点でも  $\beta$  相合金の特徴をそなえている Ni-Al  $\beta_1$  相合金が、マルテンサイト変態することは当然予想されることである。

Ni-Al  $\beta_1$  相合金においてマルテンサイト変態が生じることを最初に見出したのは、Guard & Turkalo<sup>(3)</sup> であった。彼らは Ni-35 at% Al 付近の組成の合金を用い、1300°C より急冷した結果「変態に伴う針状組織」を見出した。彼らはこれを変態に伴う双晶であるとしながらも変態がマルテンサイト変態であるとは断言しなかった。その後 Ball<sup>(4)</sup> は、57 at% Ni-Al 合金、を 1400°C から急冷又は、徐冷後加工することにより  $\beta$ -黄銅のマルテンサイトとよく似た組織を見出し

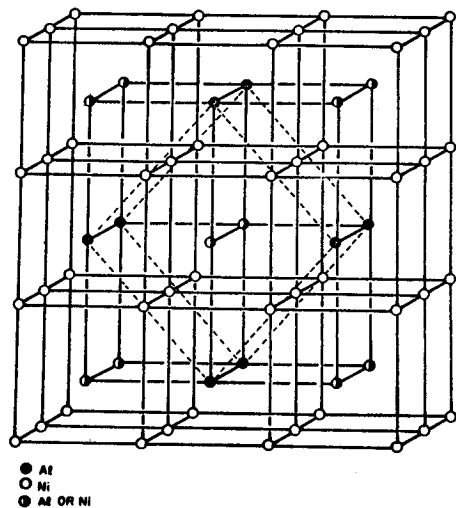


第 2-1 図: Ni-Al 二元系状態図 (Hansen and Anderko (1))。



第2-2図: Rosen and GoebelによるNiAl

マルテンサイトの構造(5)。



第2-3図: Niに富む“規則”NiAl(5)。

た。彼はマルテンサイトの葉の方向と母相との間に、ある特別な結晶学的な関係があることを報告している。しかしマルテンサイトの結晶構造、内部の格子欠陥等については何も述べていない。

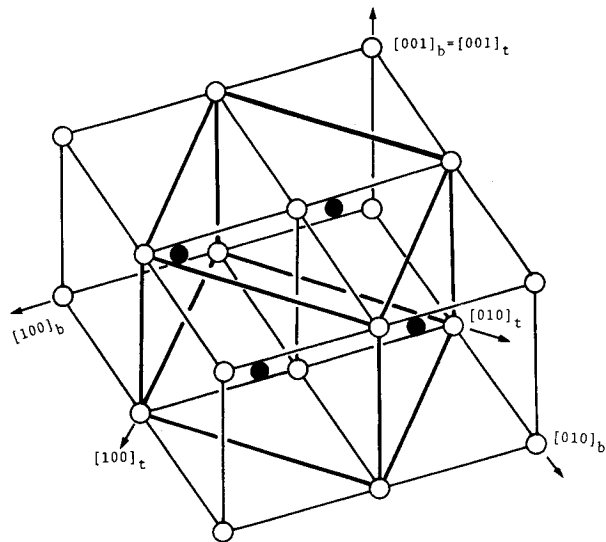
Ni-Al  $\beta_1$  相のマルテンサイトの結晶構造を最初に研究したのは、Rosen & Goebel<sup>(5)</sup>である。彼らは、62~68 at% Ni-Al合金を用いて、これらの合金の粉末を急冷後600°Cで歪取り焼鈍を行なった後、X線粉末法により、マルテンサイトの結晶構造を決定した。彼らの報告した結晶構造を第2-2図に示す。彼らの示した結晶構造は次に述べるように、不可解なものである。なお、彼らは第2-2図の構造をL1<sub>0</sub>型即ちCuAuI型としているが、厳密には第2-2図の構造はL1<sub>0</sub>=CuAuI型ではない。以後著者はこれを、modified L1<sub>0</sub>と呼ぶことにする。

さて、もし第2-2図のような結晶構造を持つ相が高温相から「マルテンサイト変態」即ち無拡散変態で生じるとすれば、高温相はCsCl型ではあり得ない。即ち、NiAl  $\beta_1$ 相合金は、少なくとも彼らの研究した組成範囲ではCsCl型でない高温相を有していなければならない。彼らはそこで、高温相(CsCl型)が途中で、第2-3図に示すような規則構造に変態し、そこからベイン変形によりマルテンサイトが生ずると唱えた。しかしこの仮想的な“ordered nickelrich NiAl”は実験的には確認されていない。

CsCl型構造からベイン変形により即ちbcc→fccなるマルテンサイト変態が生ずるとすれば、そのマルテンサイトの構造は第2-4図に示すようなものであり、これはいわゆる正規のCuAuI型=L1<sub>0</sub>型構造となる。

Ni-Al  $\beta_1$ 相合金に於けるマルテンサイト変態に関する以上の研究は、観察された新しい組織をマルテンサイトとして特徴づける重要な金属学的な諸性質、変態点、表面起伏の存在、格子関係、マルテンサイト晶内部の格子欠陥等々はほとんど全く解明されていない。

本章では、Ni-Al  $\beta_1$ 相合金のマルテンサイト変態について、上記の諸問題を、電子顕微鏡観察、



第2-4図: CsCl型 ( $\beta_1$ 相) 構造 (bcc) から Cu Au I ( $L1_0$ ) 型構造へのベイン変形による変換

光学顕微鏡観察、熱測定等を用いて明らかにする。特に結晶構造については Rosen らの結果と異なる正規の  $L1_0$  型構造 (2-4 図) を有するマルテンサイト相を見出し、また内部格子欠陥として  $\{111\}_t$  双晶 (t は正方晶を示す) を見出したので<sup>(6)</sup>、これらについて詳細に報告する。

さらに、用いた試料の母材中に含まれる不純物 Co によりマルテンサイト変態の様相が大きく異なることが見出されたので、これについては合金系別に結果を述べて、相違を明らかにする。

## 第2節 実験方法

本研究に用いた資料は次の二種に大別できる。

合金 A: 母材に電解ニッケル、純アルミニウム (99.99%) を用いた。この合金には分析の結果、約 1% の Co が不純物として含まれていることが判明した。この Co は母材の電解ニッケルに由来する。

分析結果は、Ni: 63.8 at% (78.8 wt%)、Co: 1.0 at% (1.2 wt%)、残り Al である。

合金 B: 母材にモンドニッケル、純アルミニウム (99.99%) を用いた。分析の結果、次に示すいずれの試料も Co < 0.01 wt% であった。

B-1; Ni: 62.1 at% (78.1 wt%)、残り Al, B-2; Ni: 62.8 at% (78.6 wt%)、残り Al, B-3; Ni: 63.8 at% (79.3 wt%)、残り Al。以上の三種類である。

合金 A、B 共、最初高周波真空溶解炉で溶解後、溶解用ルツボに入れたまま徐冷した。得られたインゴットを  $1300^\circ\text{C} \times 72$  時間均一化焼鈍を行なった。このインゴットから、約 3~5 cm 径の母相の大結晶粒が切り出された。合金 A は、この結晶粒から更に各種実験用の試片を切り出して試料とした。合金 B は得られたインゴットを砕き、Ar 気流中でブリッジマン法により単結晶を得て、これを試料とした。ブリッジマン法で得られた単結晶試料は更に  $1300^\circ\text{C} \times 72$  時間の均一化焼鈍

を行なった。合金 A、B いずれも、所定の大きさに切り出した後、石英管中にアルゴン封入し、 $1250\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1$  時間保持後氷水中に焼き入れた。前出の化学分析の値はいずれもこの最終熱処理後の試料より得られた分析試料を用いた結果である。

電子顕微鏡観察用試料は、約  $0.3\text{ mm}$  厚の板を用い、ジェット法により作製された。電解研磨液は  $80\%$  エタノール +  $20\%$  過塩素酸混液を用いた。光学顕微鏡観察用試料は、一例を挙げれば、 $5\times 5\times 6\text{ mm}$  の角柱で、上記の電解研磨液で研磨、腐食された。熱測定用試料 (合金 A) は約  $3\text{ mm}$  角  $\times 2\sim 3\text{ cm}$  の角柱を用いた。

結晶構造の決定、内部格子欠陥の観察は、主として合金 A を用いた。Ms 点等の変態点の測定は、合金 A に関しては、試料に点溶接したアルメルクロメル熱電対の冷却・加熱曲線上に生ずる thermal arrest から測定し、合金 B に関しては、光学顕微鏡で表面起伏を観察しつつ測定した。

電子顕微鏡は主として HU-11B 型、一部、JEM-7 型を用い、いずれも加速電圧  $100\text{ kV}$  であった。

### 第 3 節 実験結果

#### 3-1 合金 A の光学顕微鏡観察および Ms 点

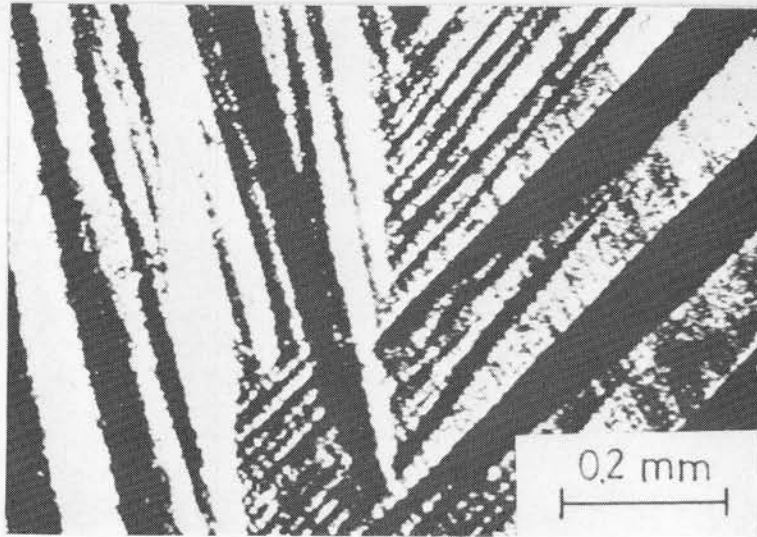
##### (a) 光学顕微鏡による組織観察

第 2-5 図は合金 A の徐冷組織である。 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで約  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$  の速度で冷却し、その後炉冷すると、合金はほぼ状態図に従い、 $\beta_1$  相と  $\gamma'$  相 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Hansen の状態図では  $\alpha'$  と記されているが、ここでは慣例に従い  $\gamma'$  とした。) に分解する。地は  $\beta_1$  相であり、棒状あるいは丸い粒状のものは  $\gamma'$  相である。

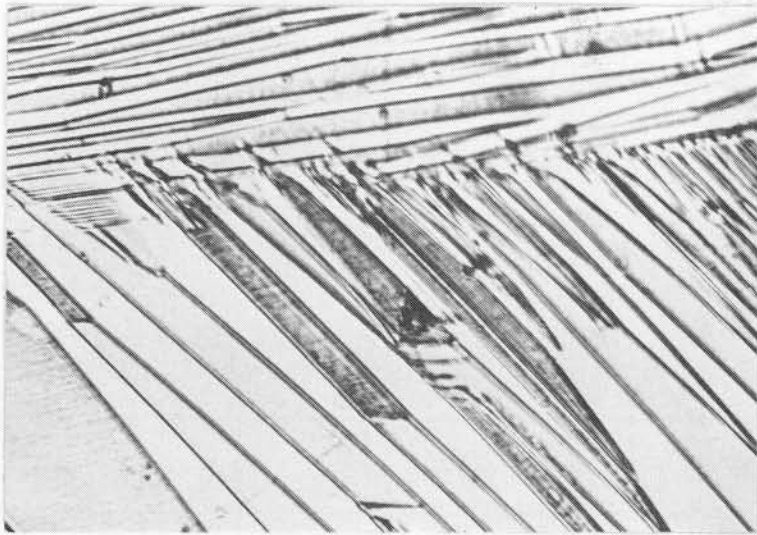
第 2-6 図は合金 A を  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  から急冷した時の表面起伏を示す。合金がマルテンサイト変態



第 2-5 図:  $63.8\text{ Ni}-1\text{Co}-\text{Al}$  合金の徐冷組織。其地は  $\beta_1$  相、棒状あるいは丸い粒は  $\gamma'$  相。



第2-6図：急冷した63.8 Ni-1Co-Al合金の表面起伏（傾斜照明により表面起伏の様子がよくわかる）。



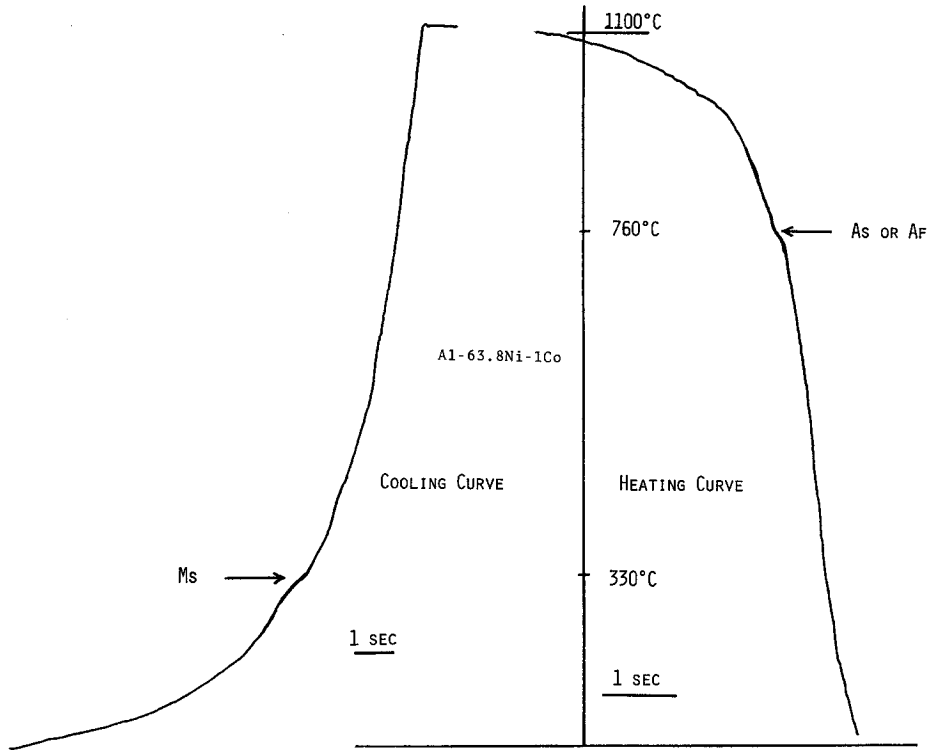
第2-7図：同上の処理を行なった合金の電解研磨組織

を行なっているか否かを確認するひとつの重要な手がかりは表面起伏にある。本合金は後に述べるように  $M_s$  点が比較的高いため、母相の状態で平滑面を得ることは困難であるので、徐冷組織の平滑面を得て、これを高温より急冷することにより第2-6図の表面起伏を得た。これによって本合金がマルテンサイト変態を生じていることが確かめられた。

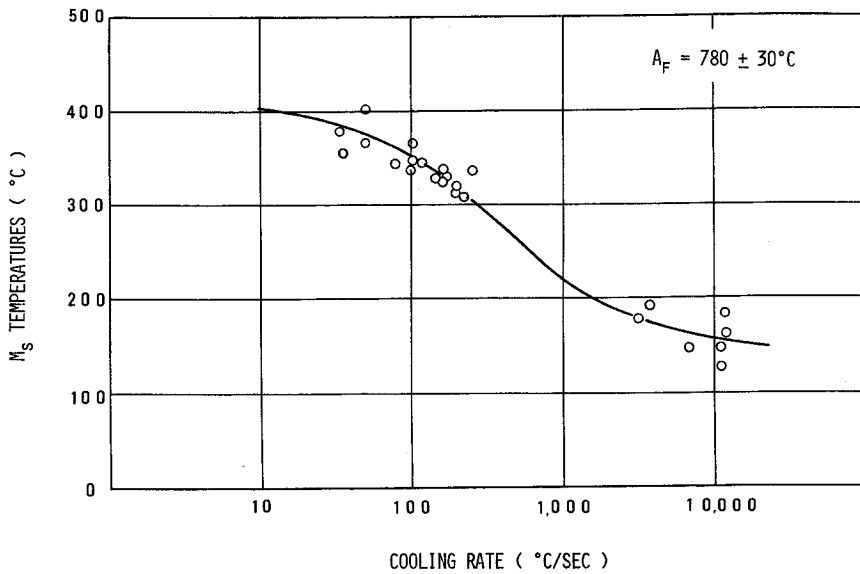
第2-7図は、マルテンサイト相の電解研磨組織である。合金は完全にマルテンサイト変態をしており残留  $\beta_1$  相と見做せるものは存在しなかった。このことは電子顕微鏡観察の中でも確かめられた。マルテンサイトの葉の中にも更に細かなすじが観察されるが、これらはマルテンサイト結晶内の格子欠陥の存在を示唆している。

#### (b) $M_s$ 点

第2-8図は、合金Aの3mm角の棒に点溶接したアルメル-クロメル熱電対（0.3mm $\phi$ ）の冷却・加熱曲線の一例である。横軸は時間、縦軸は温度を示す。約3cmの長さの試料に直流電源を直接通電し大気中で約1100℃に加熱後、電流を切り空冷した場合を示すものである。冷却曲線の約



第2-8図：63.8 Ni-1 Co-Al 合金の冷却・加熱に伴う Thermal arrest.



第2-9図：63.8 Ni-1 Co-Al 合金の Ms 点の冷却速度依存性

330°C 付近に thermal arrest が生じているのがわかる。これはマルテンサイト変態による発熱の結果と考えられる。この発熱の開始点をもって Ms 点とする。

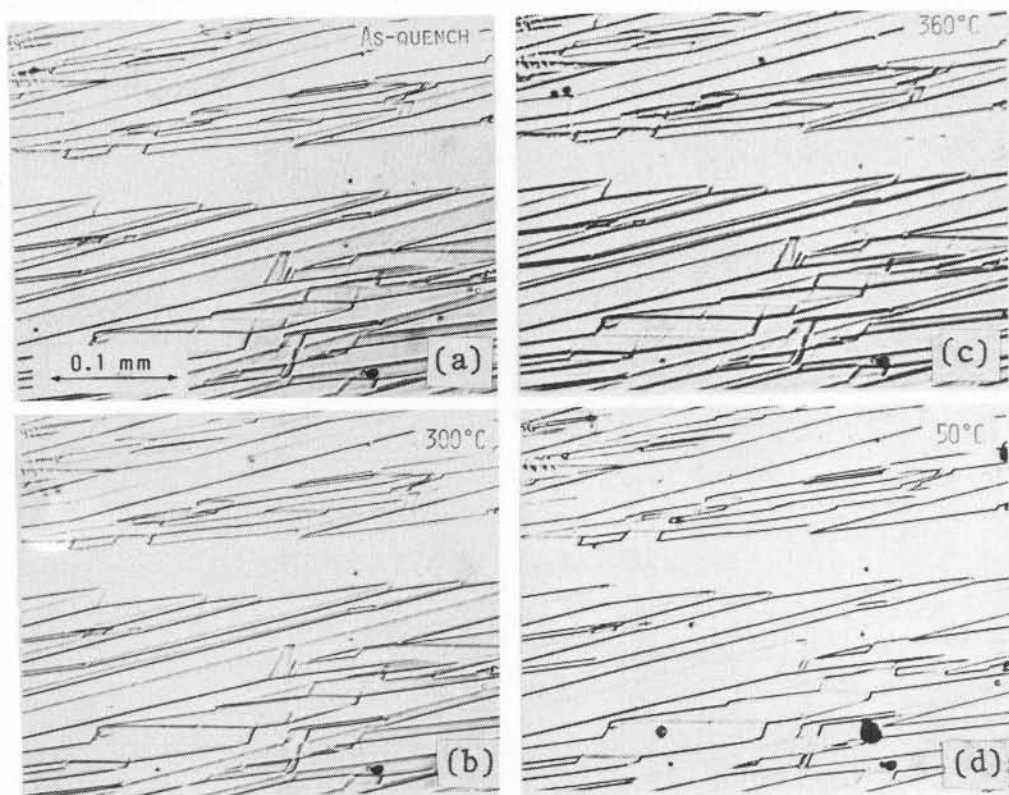
本合金の Ms 点は冷却速度によく依存することも判明した。第2-9図は本合金の Ms 点の冷却速度依存性の曲線を示す。横軸は冷却速度、縦軸は Ms 点を示す。冷却速度約 10 000 °C/sec で



ほぼ飽和点に達し、 $M_s \approx 180^\circ\text{C}$ となる。この冷却速度は、電流のスイッチを切ると同時に水を噴射することによって得られた。加熱の際は再び試料に電流を通じ大気中で約  $1100^\circ\text{C}$ 迄加熱した。2-8 図には約  $760^\circ\text{C}$ のところに吸熱が見られる。冷却曲線の場合のように明瞭な変化は見られないが再現性は良く、20回測定の数値平均値は  $780 \pm 30^\circ\text{C}$ であった。この点を  $A_s$ 点又は  $A_f$ 点と認め得る直接的根拠は無いが、第2-10 図の写真から、この合金の  $A_s$  或いは  $A_f$  点は少なくとも  $400^\circ\text{C}$ 以上であることが判明しているので、 $A_s$  点或いは  $A_f$  点と見做しても良いと考えられる。

第2-10 図は合金Aを室温から  $360^\circ\text{C}$ 迄加熱した場合の光学顕微鏡写真である。(a)は冷却のままのもので、マルテンサイトの状態で電解研磨を行なっている。(b)はこれを光学顕微鏡の試料台の上で  $300^\circ\text{C}$ に加熱したもの、(c)は更に  $360^\circ\text{C}$ 迄加熱したものである。 $400^\circ\text{C}$ 付近迄の加熱によっても表面組織は as-quench のものと全く変らなかった。(d)はこれを  $50^\circ\text{C}$ にまで冷却した時の表面組織であるが、やはり何の変化も見られない。以上の観察結果は、少なくとも本合金では約  $400^\circ\text{C}$ までは逆変態が生じていない、即ち  $A_s$  点は  $400^\circ\text{C}$ より高いことを示している。何故なら、今2-10-(a)はマルテンサイトの状態で平滑面を得、電解研磨をしているのであるから、もし逆変態が起きれば、マルテンサイト変態に伴って表面起伏が生ずると全く同じ理由から逆変態による  $\beta_1$  相の逆向き表面起伏が生ずる筈である。ところで第2-10 図にはそのような表面起伏は存在しない。従って少なくとも上記温度範囲内では逆変態が生じていないことを示す訳である。

以上の  $M_s$  点及び  $A_s$  或いは  $A_f$  点の測定、及び光学顕微鏡観察の結果から、合金A即ち、63.8



第2-10 図：63.8 Ni-1Co-Al 合金マルテンサイトの加熱に伴う表面組織の観察。写真はすべて同一視野である。

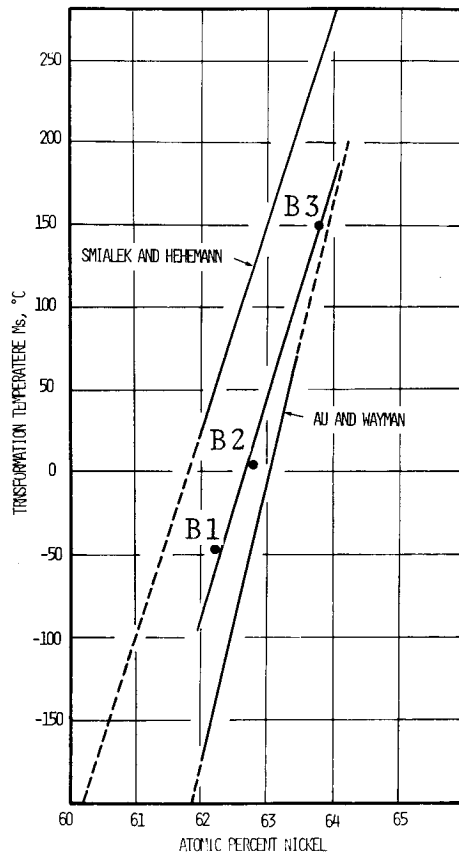
Ni-Co-Al 合金のマルテンサイト変態は、 $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金の特徴であるいわゆる熱弾性型マルテンサイト変態を生じていないことがわかる。これは次に示す、合金 B 即ち Co を含まない  $\beta_1$  Ni-Al 合金と根本的に異なる点である。このことは後に示す、形状記憶効果との関連において極めて重要であるが、詳細は形状記憶効果に関する章で論ずる。

### 3-2 合金 B の Ms 点

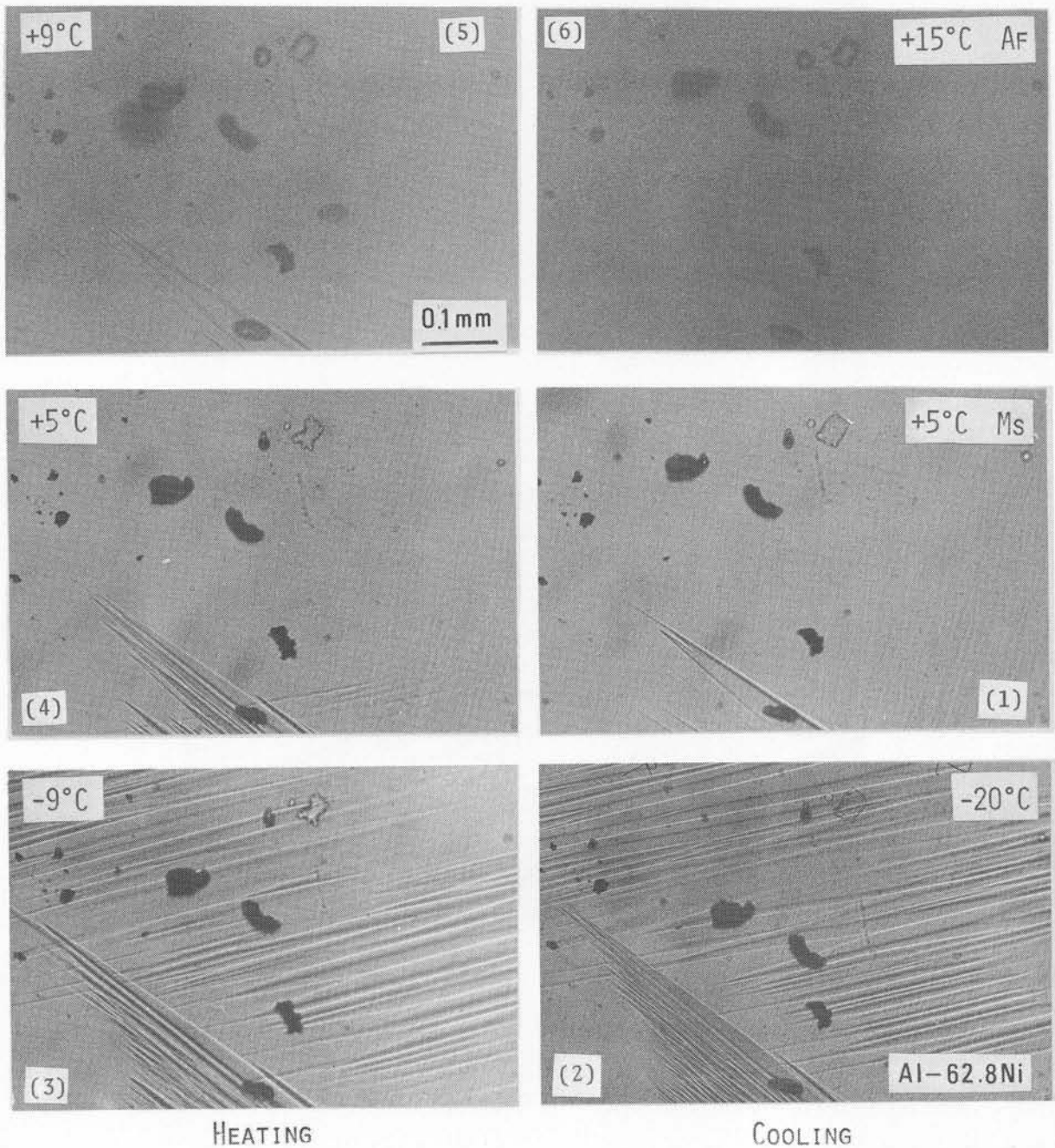
第 2-11 図は合金 B の Ms 点の測定結果を示す。横軸は原子 Ni 量 (at%)、縦軸は温度 (°C) である。B-1 ~ B-3 の黒丸で示される点为本実験の結果である。第 2-11 図には、同時に Au and Wayman<sup>(7)</sup>の結果及び Smialek & Hehemann<sup>(8)</sup>の結果を示す。本実験の結果は丁度両者の結果の間にある。これはおそらく用いた試料の純度の相違によると考えられる。

第 2-11 図の Ms 点の測定は、すべて光学顕微鏡による表面起伏の観察によった。Af 点は Ms 点の約 10~20°C 高温に位置したが、As 点はいずれの合金においても Ms 点より低温側にあった。

第 2-12 図は合金 B-2 即ち 62.8 Ni-Al 合金の冷却・加熱に伴う表面起伏の変化を示す。右側は冷却途中、左側は加熱途中の変化を示す。図の 1 は +5°C に冷却した時の光学顕微鏡写真であり、マルテンサイトの成長が開始したことを示す表面起伏が見られる。-20°C (図 2) では視野全体にマルテンサイトが広がる。これを加熱してゆくと、(図 3~5)、マルテンサイトは消失しはじめ、+15°C ~ +20°C の間で (図 6) 消え去る。この様子は他の  $\beta$ -黄銅型合金、例えば、Cu



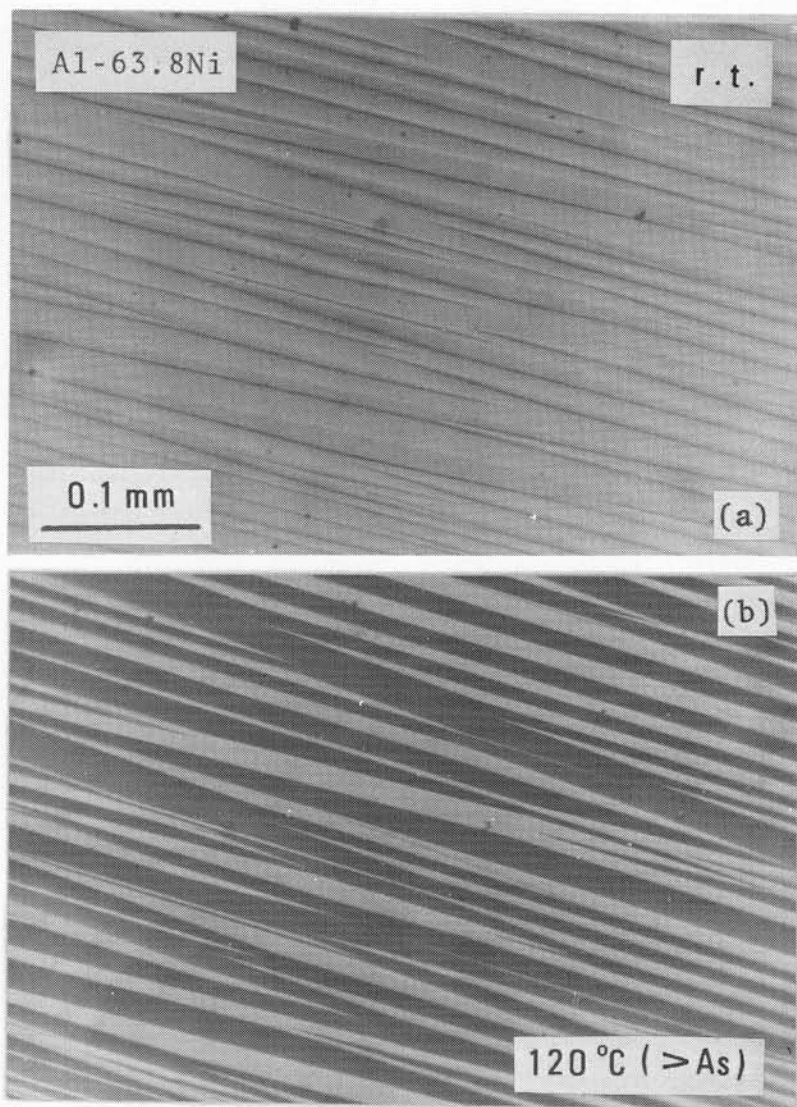
第 2-11 図：合金 B の Ms 点と Ni 量 (at.%) の関係。黒丸が本研究による測定結果。



第 2-12 図： 62.8 Ni-Al 合金（合金 B）のマルテンサイト変態、逆変態に伴う表面起伏の変化、（1～6 は同一視野）。

-Al-Ni<sup>(9)</sup>、Au-Cd<sup>(10)</sup> のいわゆる熱弾性型マルテンサイト変態と同一である。これは合金 A で見られた変態の温度履歴の大きいマルテンサイト変態と大きく異なるところである。

次に第 2-13 図に合金 B-3、63.8 Ni-Al 合金の加熱による表面起伏の変化を示す。この合金は、室温で完全にマルテンサイト一相となっている。今この合金を室温で平滑にし、電解研磨を行なったのが 2-13-(a) である。合金 A の第 2-10 図の説明で述べたように、もしこの状態から出発して逆変態が起これば、 $\beta_1$  相の逆向きの表面起伏が生ずる筈である。事実、2-13-(b) に見られるように（2-13-(b) は (a) と同一視野である）、120°C 以上で、表面は、マルテンサイト晶の境界に沿って表面起伏が生じている。



第2-13図：63.8Ni-Al合金（合金B）のマルテンサイトの逆変態による表面起伏の形成。(a), (b)は同一視野である。

これと、第2-10図で示した合金A、即ち63.8Ni-1Co-Al合金の結果と比べると両合金間の変態の様子が異なることが分る。

以上の結果は、Coを含まない（より正確には、 $Co < 0.01 \text{ wt}\%$ ）Ni-Al  $\beta_1$ 相合金では、マルテンサイト変態は、熱弾性型であり、Coを1at%含む合金Aでは必ずしも典型的な熱弾性型マルテンサイト変態を生じない、ということを示唆している。

後の章で形状記憶効果について論ずる際に更に詳しく考察するが、合金Aの形状記憶効果が $\beta_1$ 相（母相）への逆変態によらずに出現することを示唆した著者ら<sup>(11)</sup>の見解に対し、Auら<sup>(7)</sup>、Smialekら<sup>(8)</sup>またTasら<sup>(12)</sup>は $\beta_1$ 相への逆変態を主張した。両者の間の違いは、今上で示したように、合金Aと合金Bとの間の変態の違いに由来すると考えられる<sup>(13)</sup>。



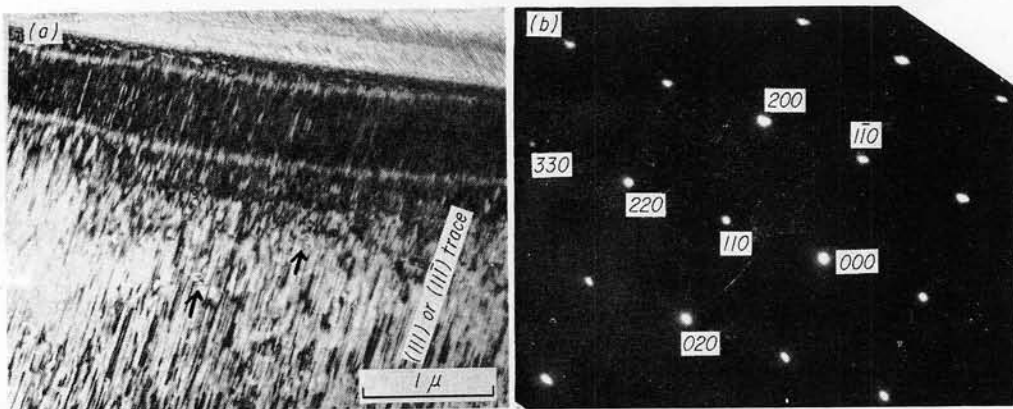
### 3-3 マルテンサイトの結晶構造

以下の結果は特に断らない限り全て合金Aの電子顕微鏡による観察結果である。

第2-14図は1250℃より氷水焼入れした63.8Ni-1Co-Al合金のマルテンサイト組織の電子顕微鏡写真である。2-14-(a)は透過電顕像、(b)は(a)に対応する制限視野回折写真である。2-14-(a)の同一試料に、2-14-(a)を撮影後純アルミニウムを真空蒸着し得られた回折写真からマルテンサイトの格子定数を測定した。この格子定数から、2-14-(b)の回折写真は $L1_0$  (= CuAu I) 構造の $[001]$  zone patternとして指数付けが可能であることが判明した。これによれば、2-14-(b)には、100, 010, 300, 030などの規則格子斑点は存在しない。もし、前出のRosenら<sup>(5)</sup>のモデル(第2-2図)が正しければ、これらの規則格子斑点が観測されねばならない。またもし、構造が不規則面心立方或いは正方晶であれば、2-14-(b)に観察される110,  $1\bar{1}0$ , 330等の規則格子斑点は観察されない筈である。従ってこの2-14-(b)図の回折写真を説明し得る結晶構造は、 $L1_0$  (= CuAu I) 構造ということになる。2-14-(a)に見られる微細組織は、積層欠陥或いは双晶と思われる。この欠陥のtraceは(111)又は( $11\bar{1}$ )のものであることから、欠陥の載る面は $\{111\}$ 面と推察できる。

第2-15図は同様にマルテンサイトの透過電顕像(a)及び対応する制限視野回折写真(b)である。2-15-(a)の微細組織は2-14-(a)と同様、traceはほぼ( $11\bar{1}$ )或いは( $1\bar{1}1$ )のものに平行であり、積層欠陥或いは双晶と思われる。2-14-(b)と同様にして、2-15-(b)には $L1_0$  (= CuAu I)による指数付けが可能であり、 $[100]$  zone patternとして説明できる。2-15-(b)には001, 021等の規則格子斑点が観察されるが、011,  $0\bar{1}\bar{1}$ 等は観察されない。

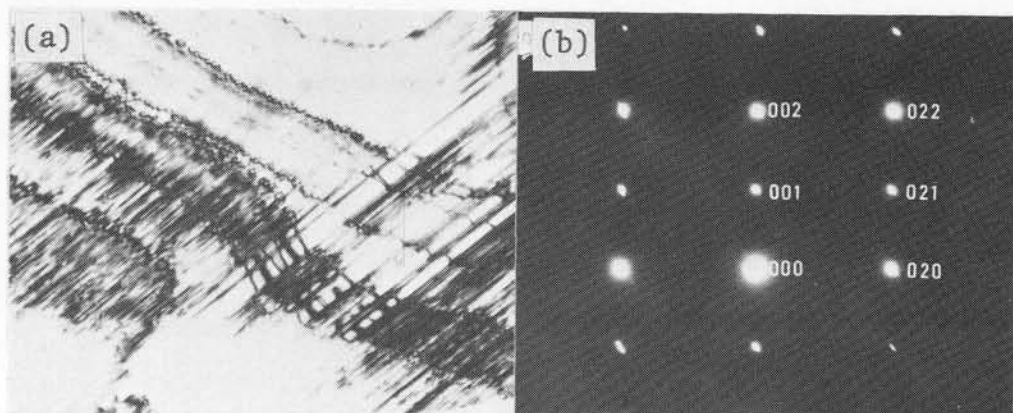
第2-16図も2-14, 2-15図と同様マルテンサイトの電顕像と回折図形である。透過電顕像(a)は(111) $L1_0$ 双晶によるすじであり、対応する制限視野回折写真(b)も互いに双晶関係にある $[01\bar{1}]L1_0$  zone patternで説明が可能である。双晶についての詳細は次項で説明する。こ



第2-14図：63.8Ni-1Co-Al (合金A) マルテンサイトの透過電顕写真、(a)多数の面欠陥は積層欠陥と考えられる。

欠陥の載る面は (111) or ( $11\bar{1}$ ) 面。(b) (a)に対応する制限視野回折写真。

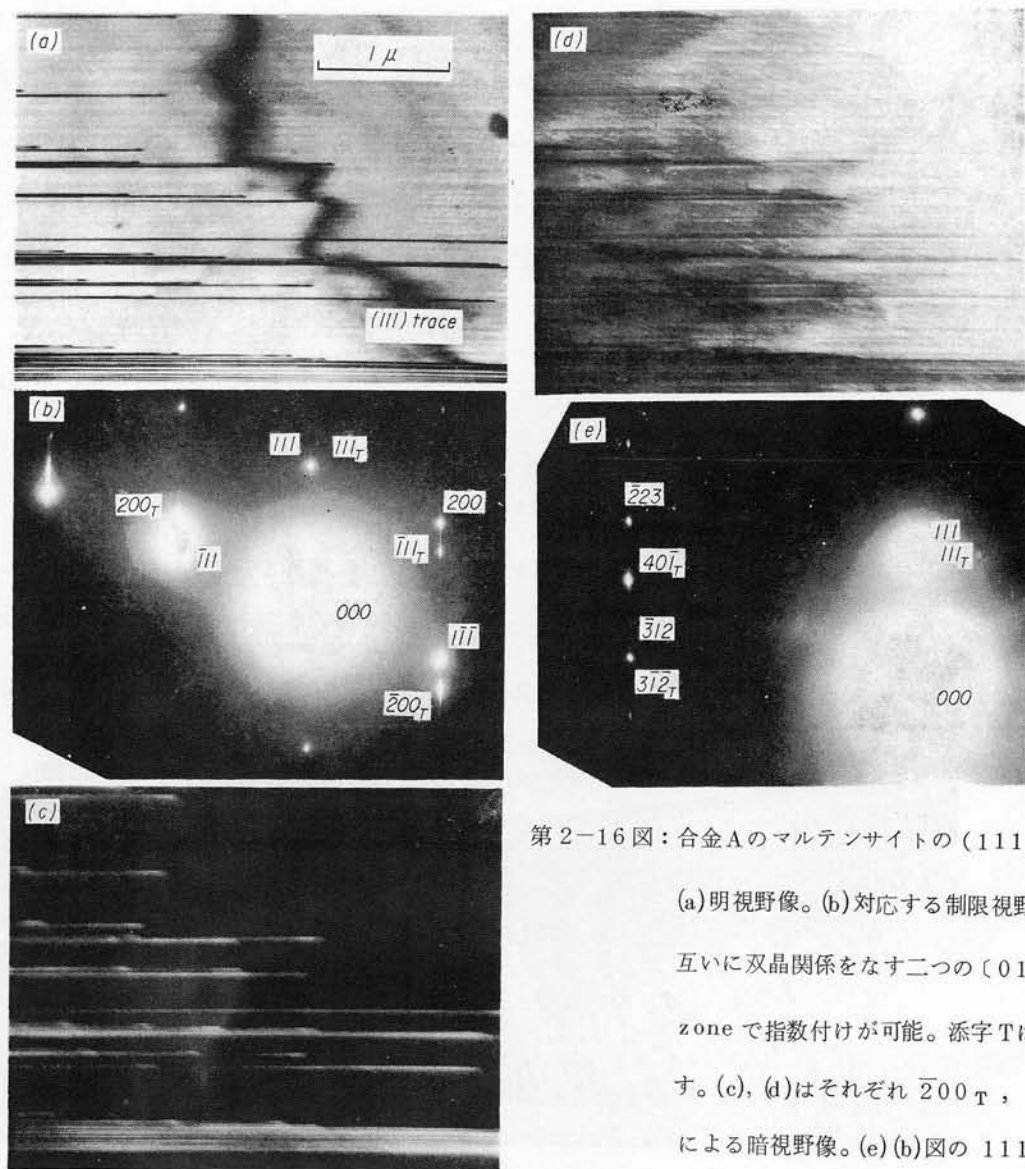
$[001]L1_0$  zone として指数付けが可能である。



第2-15図：同じく合金Aのマルテンサイトの透過電顕写真、(a)2-14と同様、多数の面欠陥が見られる。

欠陥の載る面は、 $(11\bar{1})$  or  $(\bar{1}11)$ 。(b) (a)に対応する制限視野回折写真。

$[100]$   $L1_0$  zone で指数付けが可能である。



第2-16図：合金Aのマルテンサイトの $(111)_t$  双晶。

(a)明視野像。(b)対応する制限視野回折写真、

互いに双晶関係をなす二つの $(01\bar{1})$   $L1_0$

zone で指数付けが可能。添字Tは双晶を示

す。(c), (d)はそれぞれ $200_T$ ,  $\bar{1}11$  斑点

による暗視野像。(e) (b)図の $111$  逆格子ベ

クトルを軸に約 $11^\circ$  回転して得た回折写真。

$[1\bar{5}4]$   $L1_0$  zone で指数付けが可能。

これもまた双晶による回折写真である。

ここでは回析図形が問題である。2-16-(b)は〔01 $\bar{1}$ 〕L1<sub>0</sub> zone pattern であるので、もし Rosen らのモデルが正しければ、100,  $\bar{1}00$ , 011 等の規則格子斑点が観察される筈である。しかし 2-16-(b)にはこれらの斑点は観察されない。しかしながら 2-16-(b)はこれだけでは、不規則面心立方或いは正方晶と区別できない。この 2-16-(b)の試料を  $r_{111}^*$  (111逆格子ベクトル)のまわりに 11° 回転して得られたのが 2-16-(e)の回析写真である。2-16-(e)には、 $\bar{2}23$ ,  $\bar{3}12$ , 40 $\bar{1}_T$  (Tは TWIN を示す添字である。), 3 $\bar{1}\bar{2}_T$  等の規則格子斑点が観察される。これらの斑点は不規則格子では説明できない。逆に、結晶が normal L1<sub>0</sub> (= Cu Au I) 型であるとした場合にのみ、同一視野から角度を変えて得られた 2-16-(b)及び 2-16-(e)の二つの回析図形を矛盾なく説明できる。

以上の四種類の回析図形から、本合金のマルテンサイトの結晶構造は、normal L1<sub>0</sub> (= Cu Au I) 型であると結論できる。

高温相  $\beta_1$  (CsCl 型) から L1<sub>0</sub> (= Cu Au I) 型構造へは、第 2-4 図に示したようにベイン変形によって容易に変態が可能であり、Rosen らの modified L1<sub>0</sub> 構造のように仮想的な高温規則相を必要としない。

第 2-4 図の bcc → fct 変換は、丁度 Fe-C 合金の fcc → bct への元々の意味でのベイン変形と逆の経過をたどる訳であるが、本質には全く変りがない。

格子の対応は従って、次のような簡単な行列表示が可能である。

方向については、

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix}_M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}_{\beta_1} \dots\dots\dots (2-1)$$

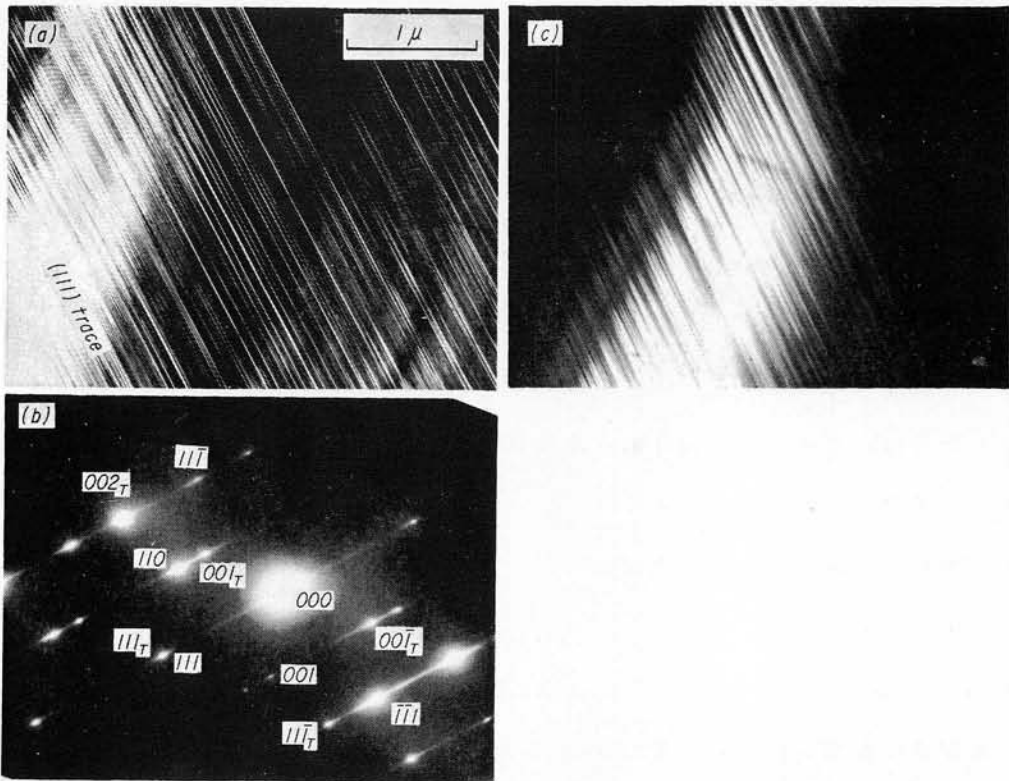
格子面については、

$$(h'_1 \ h'_2 \ h'_3)_M = (h_1 \ h_2 \ h_3)_{\beta_1} \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2-2)$$

透過電顕試料に純アルミニウムを蒸着し、Al の回析リングの d 値を標準としてマルテンサイトの格子定数を決定した。その結果、a = 3.73, c = 3.22 Å, c/a = 0.865 であった。この c/a の値は Rosen らが先に出した、modified L1<sub>0</sub> の値と大略一致した。

第 2-1 表は、2-16 図及び第 2-17 図の回析図形から測定された面間角及び c/a = 0.86 とし て計算した正方晶 (L1<sub>0</sub>) の面間角を示す。表から明らかなように実測値と計算値は極めて良い一致を示し、マルテンサイトの結晶構造が L1<sub>0</sub> であることを強く支持する。

第 2-18 図は 63.8 Ni-1 Co-Al マルテンサイトの兄弟晶の配列を示す一例である。A、B 及び C は全て L1<sub>0</sub> 構造で説明がつき、A、B の方位は共に〔0 $\bar{1}1$ 〕L1<sub>0</sub>, C は〔001〕L1<sub>0</sub> であ



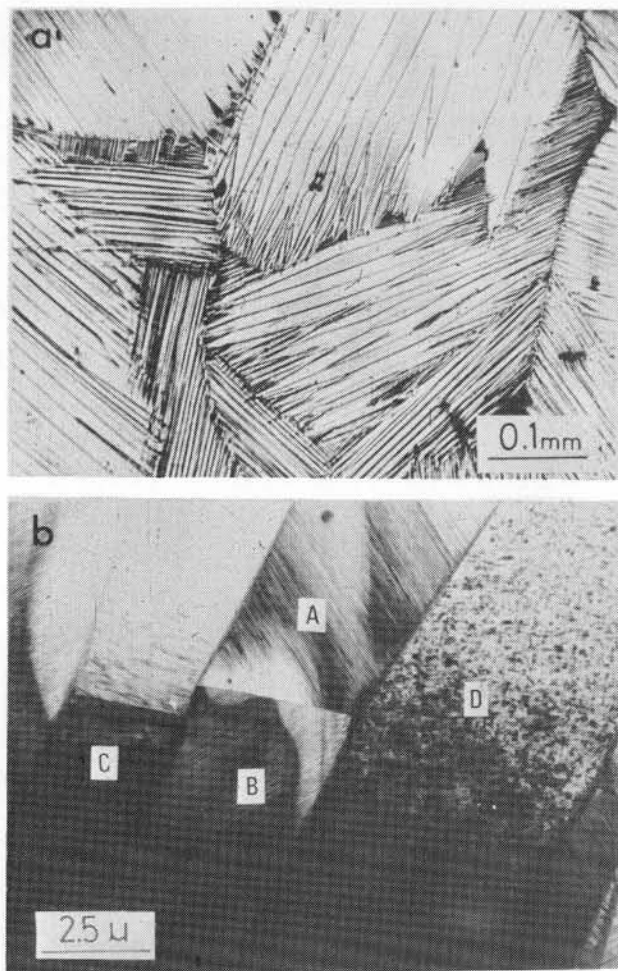
第2-17図：合金Aのマルテンサイトの $(111)_t$  双晶。(a)明視野像。(b)制限視野回折写真、 $[\bar{1}\bar{1}0]$   $L1_0$  zone。  
 双晶による回折写真である。(c)  $\bar{1}\bar{1}1$  斑点による暗視野像。

第2-1表：63.8Ni-1Co-Al マルテンサイトの面間角度。上段は実測値、下段は $c/a = 0.86$ とした場合の計算値。

	$\bar{1}11$	100	$\bar{3}12$	$\bar{2}23$	
111	66°30'	57°	84°30'	60°30'	(observed)
	66°13'	56°53'	84°22'	60°26'	(calculated)
$\bar{3}12$				24°	(observed)
				23°56'	(calculated)
	110	00 $\bar{1}$	111		
11 $\bar{1}$	40°	50°	79°		(observed)
	39°26'	50°35'	78°51'		(calculated)

る。第4図及び式1、2から分かるようにこれらは同一の母相から生じた兄弟晶である。結晶Dは、しかしながら $L1_0$ 構造でもまたRosenらのモデルでも説明がつかなかった。これは多数の積層欠陥と思われる格子欠陥が存在し逆格子がのび、正しい回折図形を示さなかったためとも思われる





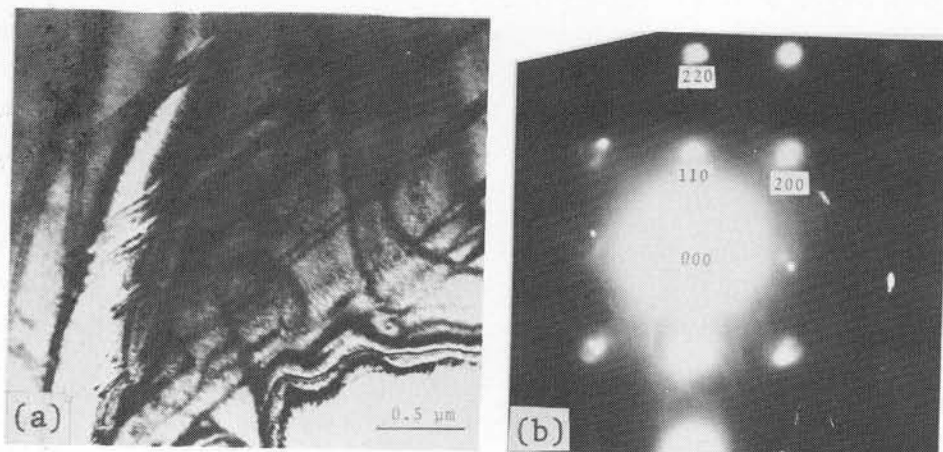
第2-18図：水焼入れした合金Aのマルテンサイトの光学顕微鏡写真(a)及び電子顕微鏡写真(b)。

(b)図の領域 A、Bの面欠陥は  $(111)_t$  双晶、C、D領域は積層欠陥によるものと思われる。

が、別の構造とも考えられる。

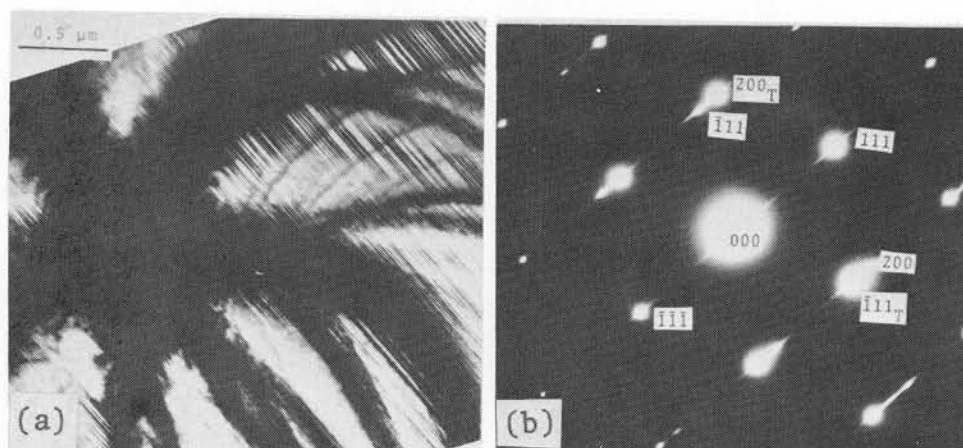
著者らの研究<sup>(6)</sup>後、Chandrasekaran<sup>(14)</sup>らは、65 at% Ni-Al マルテンサイトの結晶構造として、2H modulation (厳密な意味で hcp の 2H ではない) を発表している。従って、上に述べた  $L1_0$  構造はマルテンサイトの、少なくともひとつの結晶構造であると言える。なお、彼らはその後矢張、65 Ni-Al 合金のマルテンサイトの構造として、本研究で報告した normal  $L1_0$  構造を確認している<sup>(15)</sup>。

第2-19図及び第2-20図は合金B-3、即ち  $Co < 0.01 \text{ wt}\%$  の 63.8 Ni-Al 合金のマルテンサイトの透過電子顕微鏡写真(a)及び対応する制限視野回析写真(b)である。第2-19図(b)は、第2-14図と同一の方位即ち、 $[001] L1_0$  zone pattern を示し、第2-20図(b)は、次項で詳細を説明するが、第2-17と全く同じ方位の  $[1\bar{1}0] L1_0$  zone pattern の双晶回析図形を示す。この事実は、 $L1_0$  結晶構造を有するマルテンサイトは、合金A、合金Bにおいて共に存在する、言い換えれば、両合金のマルテンサイトの結晶構造の少なくともひとつは、同じ  $L1_0$  型 (= Cu Au I) 構造を有する、ことを示している。



第2-19図：合金B-3のマルテンサイトの電顕写真、(a)明視野像。

(b)制限視野回折写真、 $(001)$   $L1_0$  zone で指数付けが可能。



第2-20図：Co を含まない63.8Ni-41合金（合金B-3）のマルテンサイトの透過電顕写真、

(a)欠陥は $(111)_t$  双晶である。(b)制限視野回折写真 $(1\bar{1}0)$   $L1_0$  zone で指数付けが可能。

2-17図と同じく、双晶回折写真。

### 3-4 内部欠陥

#### (a) 内部双晶

すでに示したように、第2-14図から第2-20図迄の透過電顕像には内部欠陥と思われる多数のすじが見られる。このうち第2-16図、2-17図及び20図は $L1_0$ 構造の $\{111\}_t$  ( $t$ は正方晶を示す添字) 双晶として説明が可能である。

第2-16図(b)の回折図形は前述のように互いに双晶関係にある $(01\bar{1})_t$  zone patternとして説明できる。透過電顕像の細いすじは $(111)$  trace に平行であり、また、回折写真には $(111)$  or  $(111)_T$  面に垂直に走る streaks が観察される。これは、双晶面が $(111)_t$  であり、この写真ではそれが紙面に垂直であることを示している。2-16-(c)及び2-16-(d)はそれぞれ $200_T$ 、 $\bar{1}11$  回折斑点による暗視野像であり、それらは互いにコントラストを逆転して

おり、これからも双晶であることが判明する。

第2-17図もまた同様に  $\{111\}_t$  双晶を示すものである。2-17-(b)は互いに双晶関係にある  $[1\bar{1}0]_t$  zone pattern から成っている。2-16図と同様にここでも透過電顕像に見られる細かいすじは、 $(111)$  trace に平行であり、回折写真には、 $(111)_t$  面に垂直に streaks が走るのが見える。 $\bar{1}\bar{1}1$  斑点による暗視野像(2-17(c))も、細かい双晶の存在を示している。

なお、合金B-3のマルテンサイトの電顕像である第2-20図は、上の第17図と全く同一方位の  $[1\bar{1}0]_t$  zone pattern を示し、これもまた  $(111)_t$  面に双晶が存在することを示している。

なお著者らの報告<sup>(6)</sup>以後、前出の Chandrasekaran ら<sup>(15)</sup>は上記の結果と全く一致する報告を行なって、 $\{111\}_t$  双晶の存在を追認した。

以上のことは、 $L1_0$  構造を持つ Ni-Al  $\beta_1$  相マルテンサイトにおいて  $\{111\}_t$  双晶が存在することを示した。ところで、これまで  $L1_0$  型構造を持つ合金(たとえば Cu Au I)では  $(101)_t$  双晶の存在が報告されている<sup>(16)</sup>。また不規則面心正方晶、たとえば In-Tl 合金でも同様に  $(101)_t$  双晶が報告されている<sup>(17)</sup>。

しかし、 $\{111\}_t$  双晶が  $L1_0$  型構造で見いだされたことは本研究が最初である。高温相が本合金と全く同じく CsCl 型構造を有する Au-Cd (45~46.5 Ca) 合金では、以前、里ら<sup>(18)</sup>により、不規則面心立方  $\alpha'$  マルテンサイト相の  $\{111\}_f$  (ここで  $f$  は fcc を示す添字である) 双晶が報告されている。CsCl 型構造から不規則面心立方晶が生ずる過程の不確かさはさておいて、 $\alpha'$  は不規則面心立方であり、 $\{111\}_f$  双晶は当然存在しても良い。その他、不規則面心斜方晶である Ti-11.9 at% V マルテンサイトで  $\{111\}$  双晶が報告されている<sup>(19)</sup>。

マルテンサイト中の双晶の存在はマルテンサイト変態のメカニズムそのものと密接な関係にある。母相からマルテンサイト相へ無拡散変態(即ちシア-)により変態が進行し、しかも晶癖面を境として母相の格子とマルテンサイト相の格子とが不連続になることなくつながる、つまり格子不変面(lattice invariant plane)が存在するためには、何らかの格子不変歪(lattice invariant strain)を必要とする。この lattice invariant strain を受け持つものが、マルテンサイト中に持ち込まれる格子欠陥であり、この格子欠陥の種類は、合金、とりわけ母相、マルテンサイト相双方の結晶構造と密接な関係にある。この格子欠陥、なかでも双晶、積層欠陥は後の章で述べる形状記憶効果と密接な関係にある。

マルテンサイト変態の現象論によれば、マルテンサイト晶の双晶面は、母相の結晶格子の mirror plane (鏡面) でなければならない<sup>(10),(20)</sup>。

いま、上に見た Ni-Al  $\beta_1$  相から生じる  $L1_0$  型構造のマルテンサイトの場合にはこの関係は当てはまるであろうか。

本合金の場合、母相は CsCl 型構造であり、マルテンサイト相は  $L1_0$  型構造である。第 2-4 図、或いは (2-2) 式から明らかなように、CsCl 型構造の 4 つの  $\{110\}_b$  面 (b は bcc を示す添字である)、即ち  $(01\bar{1})_b$ ,  $(011)_b$ ,  $(10\bar{1})_b$  および  $(101)_b$  の面に  $L1_0$  構造の  $\{111\}_t$  面、4 つの等価な  $\{111\}_t$  面が対応する (面の符号の正負を考慮すれば 8 対 8 の対応となる)。母相のこれらの 4 つの面は全て mirror plane であり、マルテンサイト相においてこれらの面と対応する格子面は双晶となり得る。マルテンサイト変態においてペイン変形が働いて、CsCl 型  $\rightarrow$  Cu Au I 型の変態が生じたとすれば、 $\{111\}_t$  双晶は充分、存在する可能性がある、ということになる。従って Ni-Al  $\beta_1$  相の  $L1_0$  型マルテンサイトの  $\{111\}_t$  双晶は確かにマルテンサイト変態により導入されたものである、と推察できる。

Ball and Smallman<sup>(21)</sup> は、Ni Al  $\beta_1$  合金の母相の変形挙動を研究し、その活動面は、 $\{110\}_b$  であることを報告している。もし、マルテンサイト変態の nucleus (核) が、いずれにしろ母相中の格子欠陥、中でも転位であると仮定すれば、上の事実はまた、Ni-Al  $\beta_1$  相のマルテンサイト変態の際のシア一面が、 $\{110\}_b = \{111\}_t$  であることを示しているとも言えよう。勿論、 $\beta$ -黄銅型合金においてはいわゆる lattice softening によって、 $\{110\}_b \langle 1\bar{1}0 \rangle_b$  のシアが特別に生じ易くなることはよく知られていることである<sup>(22)</sup>。

以上のことは、変態理論からも、 $L1_0$  型構造において  $\{111\}_t$  双晶が充分存在し得ることを示していると言えよう。

#### (b) 積層欠陥

第 2-14 図、2-15 図に積層欠陥と思われるすじの存在を示した。第 2-16 図、2-17 図のすじは、回折図形から  $\{111\}_t$  双晶であることが判明しているが、2-14 図、2-15 図の回折図形は双晶図形を示さない。これらの方位は  $[001]$  zone,  $[100]$  zone であるので、たとえ  $\{111\}_t$  双晶が存在しても、2-14 (b)、2-15 (b) の視野の示す範囲では、双晶による特別な回折斑点が観察され得ない<sup>(23)</sup>。しかし 2-14 図 (a) の矢印の部分にみられるように、格子欠陥の端には、部分転位と思われるコントラストが存在する。従ってこれらの格子欠陥と見做した方が妥当であろう。この積層欠陥の面は、双晶面と同じ  $\{111\}_t$  である。

格子不変変形がこのように、Ni-Al  $\beta_1$  マルテンサイトでは  $\{111\}_t$  双晶および  $\{111\}_t$  積層欠陥の二つから成り立っていることになる。

$\{111\}_t$  双晶も  $\{111\}_t$  積層欠陥も、単位シア量は同一であり、その相違はただ積み重なるの違いにすぎない。

第4節 考 察

$\{111\}_t$  双晶

これまで  $fct^*$  構造の双晶は、規則格子である  $CuAuI$  ( $L1_0$  型) においてもまた不規則格子である  $In-Tl$  合金においても、すべて  $\{101\}_t$  型であった。本報告におけるような  $\{111\}_t$  型双晶は  $L1_0$  型構造、また不規則  $fct$  格子においても見出されたことはない。以下、 $L1_0$  型格子中の  $\{111\}_t$  双晶の双晶モードを  $\{101\}_t$  型双晶のモードと比較しつつ検討しよう。

(1)  $\{101\}_t$  双晶モード

いま 2-21 図に示すような一般的な双晶楕円体 (twin ellipsoid) で表示される双晶要素をここでも用い、Klassen-Neklyndova<sup>(24)</sup> の教科書に従い  $\{101\}_t$  双晶におけるこれら各要素を見い出そう。

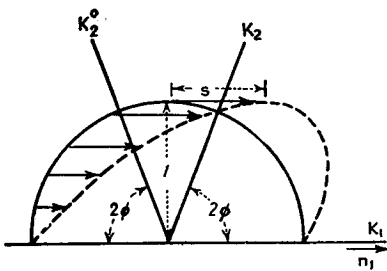
シアーによって双晶面上を原子が一連となって動く場合、最適モードはその原子の動く量が最小の場合が好ましい。いまベクトル  $\underline{T}$  を双晶状態を作るベクトルの中の最小のものとしよう。 $\underline{T}$  の方向は無論  $\eta_1$  (シアー方向) に平行であり、シアー量  $S$  は

$$S = |\underline{T}|/d \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

( $d$  は最近接格子面間の距離)

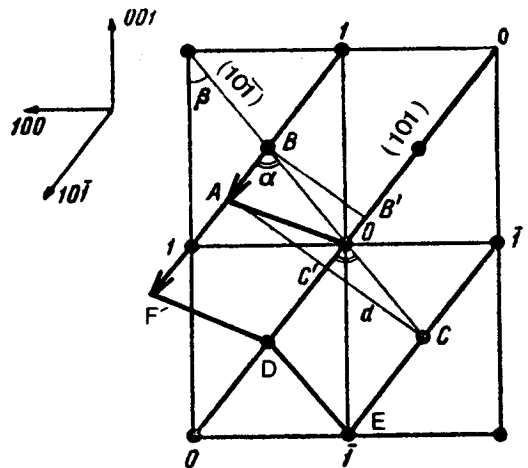
で定義される。

第 2-22 図は  $fct$  格子の  $(010)_t$  面の投影図である。いま  $B$  点にある原子が  $1-1$  面、即ち  $(101)_t$  面上を  $A$  の位置まで動くことにより、 $\square OAF'D$  と  $\square OCED$  との間に双晶関係が成



第 2-21 図：双晶 円体および双晶要素

$S$  ; シアー量、 $\eta_1$  ; シアー方向、  
 $K_1$  ; シアー面、 $K_2$  ; 第 2 不変面。



Disposition of the nodes in a  $(101)_t$  双晶の原子配列。  
 この図は  $(010)_t$  面の投影図である。

第 2-22 図： $(101)_t$  双晶の原子配列。

この図は  $(010)_t$  面の投影図である。

\* ブラベ格子に  $fct$  格子は存在しないが、ここでは慣例として  $fct$  格子としておく。

り立つとしよう。図から明らかに、 $K_1 = (101)_t$ ， $\eta_1 = [10\bar{1}]_t$ ， $\eta_2 = (101)_t$ であり、 $K_2 = (10\bar{1})_t$ である。

B点の座標は $\left[\frac{a}{2} \ 0 \ \frac{a}{2}\right]$ であり、これがシアーによりB'点に移動すると $\left[\frac{a}{2} \cdot \frac{q^2-1}{1+q^2}, \ 0, \ \frac{aq}{2} \cdot \frac{3+q^2}{1+q^2}\right]$ となり、C'の座標は $\left[-\frac{a}{2} \cdot \frac{q^2-1}{1+q^2}, \ 0, \ \frac{aq}{2} \cdot \frac{1+3q^2}{1+q^2}\right]$ 、ここで $q=c/a$ 、

となることは容易に求まる。

シアーベクトル $\underline{T}$ は、

$$\underline{T} = \overline{BA} = \overline{B'C'} = \left[ \frac{a(q^2-1)}{1+q^2}, \ 0, \ \frac{aq(1-q^2)}{1+q^2} \right] \dots\dots (2-4)$$

$$\eta_1 = [a0\bar{c}] = [10\bar{1}]_t \text{ である。}$$

シアー量Sは

$$S = \frac{|\underline{T}|}{\alpha} = \frac{oc \cos \alpha}{oc \sin \alpha} \cdot 2 = 2 \cot \alpha \dots\dots (2-5)$$

$$\text{図から } \cot \alpha = \cot 2\beta = \frac{1}{2} (\cot \beta - \tan \beta) = \frac{1}{2} \cdot \frac{q^2-1}{q} \dots\dots (2-6)$$

( $\cot \beta = q$  故)

以上から

$$S = (q^2-1)/q \dots\dots (2-7)$$

となる。

これに、Ni-Al  $\beta_1$ 相のマルテンサイト晶の格子定数、 $a = 3.73$ ， $c = 3.22 \text{ \AA}$ ， $c/a = 0.86$ を代入すると、 $S = -0.30$ となる。

第2-2表に、 $(101)_t$ 双晶のモードを示す。

$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	$\underline{T}$	S
(101)	$[10\bar{1}]$	$(10\bar{1})$	$(101)$	$-\frac{0.26}{1.74} [a0\bar{c}]$	-0.30

第2-2表  $(101)_t$  双晶モード  
(数値は  $c/a = 0.86$  とした場合)

ここで $q = 1$  すなわち fcc とした場合、 $|\underline{T}| = 0$ ， $S = 0$  となり、 $(101)_f$  双晶が存在しないことに対応する。

(2)  $\{111\}_t$  双晶モード

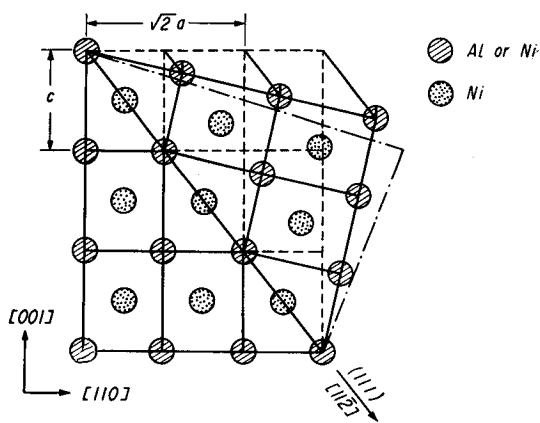
$\{111\}_t$  双晶の各要素の求め方は全く上記と同様である。そしてその図形の解析方法は fcc

の場合と本質的には異なる。それを求める前に、 $fct$  の  $\{111\}_t$  双晶と  $fcc$  の  $\{111\}_c$  双晶との相違について考察しよう。

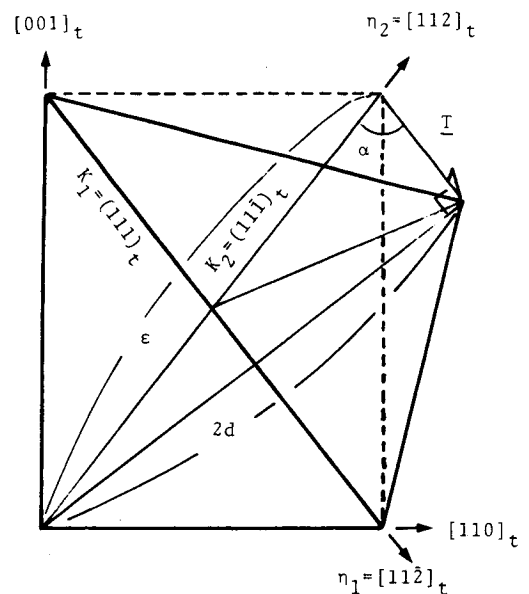
$fcc$  格子においては  $\{111\}_c$  双晶を生ぜしめるシア方向 (twinning direction) は、 $12$  の等価な  $\langle 112 \rangle_c$  方向である。シアベクトル  $\underline{T}$  は  $a/6 \langle 112 \rangle_c$  でありシア一量  $S (= T/d) = 1/\sqrt{2}$  となることは明らかである。

しかしながら  $fct$  格子である  $L1_0$  格子では、シア方向 (twinning direction) は、 $\langle 112 \rangle_t$  のうちで  $C$  軸の指数が  $2$  である次の  $4$  つの方向、 $[112]_t$ 、 $[11\bar{2}]_t$ 、 $[\bar{1}12]_t$ 、及び  $[\bar{1}\bar{1}2]_t$  (正負を考慮すれば  $8$  通り) のときのみ、双晶が生じ得ることに注意しよう。何故なら  $L1_0$  格子においては、双晶シアが格子の規則性を乱してはいけないからである。もし、 $\{111\}_t$  面上で上記以外の例えば  $[211]_t$  方向にシアが働いて双晶ができたとすると、双晶領域の結晶構造はマトリックスの結晶構造を保持できない<sup>(25)</sup>。このような双晶はもはや  $L1_0$  双晶ではない。実際、実験結果が示すように双晶による電子回析図形は  $L1_0$  を示している (第 2-16 図、第 2-17 図)。次に、双晶ベクトル  $\underline{T}$  は  $fcc$  の場合と異なり、 $a/6 \langle 112 \rangle$ 、( $fct$  の指数を用いると正確には  $1/6 \langle aa2c \rangle$ ) という値をとらない。

第 2-23 図に、このことを示そう。2-23 図は、 $L1_0$  格子の  $(1\bar{1}0)_t$  面の投影図であり、斜線で示される円 (Al or Ni) は紙面上にある原子であり、点線を印した円はその一原子面上或いは下の  $(1\bar{1}0)_t$  面上の Ni 原子の列を示す。いま  $a$  と  $c$  の軸比は便宜上、合金 A で求めたマルテンサイトの結晶の軸比  $0.86$  としてある。 $(111)_t$  面上でシアが起き点線の部分が上半分の実線部分の格子に変形したとする。下半分と上半分の実線部分は互いに双晶をなしている。いま、



第 2-23 図:  $L1_0$  型 (Cu Au I 型) 構造の  $(111)_t$   $[11\bar{2}]_t$  双晶の  $(1\bar{1}0)_t$  投影図。ここでは  $c/a \approx 0.86$  (本実験で得られた Ni-Al マルテンサイトの  $c/a$  値) とした。詳しくは本文参照。斜線を施した円は紙面上の Ni or Al 原子、点を施した円は紙面より  $a/\sqrt{2}$  上 or 下の格子面上の Ni 原子



第 2-24 図:  $\{111\}_t \langle 112 \rangle_t$  双晶の各要素。ここでは  $c/a \approx 0.86$  として図示。紙図は  $(1\bar{1}0)_t$  面。

シアベクトルの大きさを  $a/6 \langle a a 2c \rangle$  とすると、シアを受けた領域の格子は上半分の一点鎖線のようになる。明らかにこの一点鎖線で示される格子は、 $L1_0$  構造ではなく、より対称性の低い triclinic 格子となる。

次に、 $\{111\}_t$  双晶の各要素を求めよう。

$\{101\}_t$  双晶と同様にして  $T$ 、 $S$  を求めよう。第 2-24 図は 2-23 図と同様、 $(1\bar{1}0)_t$  投影図である。ここに示すように、 $K_1 = (111)_t$ 、 $K_2 = (11\bar{1})_t$ 、 $\eta_1 = [11\bar{2}]_t$ 、 $\eta_2 = [112]_t$  とすると、

(8) 式の  $S = |\underline{T}|/d$  は次のようになる。

$$S = \frac{\sqrt{T_x^2 + T_y^2 + T_z^2}}{\sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}} = \frac{2q^2 - 1}{\sqrt{2} \cdot q} \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

また  $\bar{\eta}_2$  と  $\underline{T}$  との角を  $\alpha$  とすれば、

$$S = \frac{|\underline{T}|}{d} = \frac{\epsilon \cdot \cos \alpha}{\frac{1}{2} \epsilon \cdot \sin \alpha} = 2 \cot \alpha \quad \dots\dots\dots (2-9)$$

いま  $\alpha$  は  $[11\bar{2}]$  と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$  とのなす角であるから簡単に

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha &= (-1 + 2q^2) / (1 + 2q^2) \\ \sin \alpha &= 2\sqrt{2}q / (1 + 2q^2) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (2-10)$$

(8)、(9) から

$$S = 2 \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} = \frac{2q^2 - 1}{\sqrt{2}q} \quad \dots\dots\dots (2-11)$$

これは(7)と同一結果である。以上から、

$$\underline{T} = \frac{-1 + 2q^2}{2(1 + 2q^2)} [a, a, -2c] \quad \dots\dots\dots (2-12)$$

となる。

いま、ここで、 $a = c$  とおけば、 $\underline{T} = \frac{a}{6} [11\bar{2}]$ 、 $S = \frac{1}{\sqrt{2}}$  となり、これは fcc の  $\{111\}$

双晶の値となる。また、 $c/a = 1/\sqrt{2}$  とすれば、 $\underline{T} = 0$ 、 $S = 0$  であり、これは bcc の  $\{101\}$  面に対応し、 $(101)_b$  双晶は生じ得ないことに対応している。

(2-8) 或いは(11)式、及び(12)式に Ni-Al マルテンサイトの格子定数 ( $c/a = 0.86$ ) を代入すると、

$\{111\}_t$  双晶のモードは第 2-3 表のようになる。



2-3表

Ni-Al L1 <sub>0</sub> マルテンサイトの{111} <sub>t</sub> 双晶モード ( $\underline{T}$ , Sの値は $c/a = 0.86$ の場合)					
K <sub>1</sub>	$\eta_1$	K <sub>2</sub>	$\eta_2$	$\underline{T}$	S
(111)	(11 $\bar{2}$ )	(11 $\bar{1}$ )	(112)	$\frac{0.578}{6}$ [ a a -2c ]	0.39

上に示したように (111)<sub>t</sub> (11 $\bar{2}$ )<sub>t</sub> 双晶は S = 0.39 であり、(101)<sub>t</sub> の |S| = 0.30 より約 30% 大きい。これは原子の運動を最小のものとするシアアが最も好ましい双晶モードであるという観点からすれば、奇妙なことである。しかしなお、(111)<sub>t</sub> (11 $\bar{2}$ )<sub>t</sub> 双晶が Ni-Al マルテンサイトに存在するという事実、逆にこの双晶が変形双晶によるものではなく、マルテンサイト変態の過程で導入された変態双晶であることを示唆する。

すでに述べたように、L1<sub>0</sub> の {111}<sub>t</sub> 面は、Bain 対応から見れば、鏡面である {101}<sub>b</sub> 面であり、この変態は {111}<sub>t</sub> <112><sub>t</sub> 双晶の存在を妨げるものではない。

## 第5節 結 論

Ni-Al β<sub>1</sub> 相合金のマルテンサイト変態について研究し次の結果を得た。

- (1) 不純物として Co を約 1% 含む Al-63.8 Ni-1 Co 合金 A と、Co < 0.01% の 62.1 Ni-Al ~ 63.8 Ni-Al 合金 B とでは、マルテンサイト変態のモードに差があり、前者は Ms 点と As (或いは Af) 点との間のヒステレシスが大きく、また Ms 点は冷却速度に顕著に依存し、いわゆる熱弾性変態の特徴を必ずしもそなえていないことが判明した。これに反し後者では、β-黄銅型合金に見られる典型的な熱弾性型変態を示した。この相違は、前者に含まれる不純物の Co がマルテンサイトを安定化する何らかの作用をする結果であろうと推察できる。
- (2) マルテンサイトの結晶構造の少なくとも一つは、Cu Au I 型 (L1<sub>0</sub> 型) 構造であることが判明した。またこの構造は、合金 A、B 共に共通に観察された。この構造は先に Rosen 及び Gobel の示した modified L1<sub>0</sub> 構造とは異なるものである。
- (3) 内部欠陥
 

内部欠陥として {111}<sub>t</sub> <112><sub>t</sub> 双晶及び {111}<sub>t</sub> 積層欠陥を見出した。{111}<sub>t</sub> <112><sub>t</sub> 双晶は、L1<sub>0</sub> 型構造では初めて見いだされたものである。また {111}<sub>t</sub> <112><sub>t</sub> 双晶モードの考察を行ない、各要素が決定された。

### 第3章 63.8 Ni-1Co-Al 合金マルテンサイトの焼戻し組織

#### 第1節 緒言

すでに第2章で述べたように Coを含む Ni-Al  $\beta_1$  相合金(合金A)は、マルテンサイト変態のヒステリシスが大きく、形状記憶を示す温度以上でも合金は母相( $\beta_1$ )に逆変態した様子はない<sup>(11)</sup>。この結果に対し、Au and Wayman<sup>(7)</sup>, Smialek and Heheman<sup>(8)</sup>, Tas, Delaey and Deruyttere<sup>(12)</sup> は逆変態を見落しているという批判を加えた。形状記憶効果については、次章で詳しく述べることにするが、ここでは合金Aのマルテンサイトを300℃以上で時効することにより、マルテンサイトは母相に戻ることなく、別の構造を持つ別の相に変態することを確めたので、この点につき述べる。

$\beta$ -黄銅型合金のマルテンサイトを低温で時効(又は焼戻し)することにより、組織変化、構造変化等々を研究したのものには、古くは Cu-Al についての R.G. Cope<sup>(26)</sup>、また最近では Delaey らのグループが同じく Cu-Al<sup>(27),(28)</sup> について行なっているのがある程度である。Delaey らの結果によれば Cu-Al (Al < 12 wt%) ではマルテンサイトは複雑な分解過程を経て平衡相に達する。

$\beta$ -黄銅型合金マルテンサイトの焼戻し過程の研究は上記の例を除くと極めて少なく、63.8 Ni-1Co-Al 合金マルテンサイトの焼戻し過程の研究<sup>(29)</sup> は、 $\beta$ -黄銅型合金マルテンサイトの焼戻し過程に関する新しい知見を与えるものである。

#### 第2節 実験方法

第2章で用いた合金Aをそのまま用い、主として電子顕微鏡、光学顕微鏡および硬度測定により焼戻しの過程を研究した。

第2章と同様の方法により、1250℃より氷水焼入れし、完全にマルテンサイトとした、63.8 Ni-1Co-Al 合金の試料を300, 400, 500 および 600℃で時効を行なった。

硬度測定および光学顕微鏡観察は同一形状で、約0.5 mm厚×5 mm×10 mmの板状の試料を用い、電解研磨後、それぞれの温度で時効(時間は積算)した後、室温で測定、観察を行なった。なお硬度測定はマイクロビッカース硬度計を用い、また測定の際には、エメリー紙による加工硬化層を取り除くために充分よく電解研磨を行なった。

電子顕微鏡観察は、(1)電顕内で、約300~400℃に加熱し、その温度で観察、(2)300, 400℃で時効後、室温で観察の二つの方法を取り、比較検討した。

### 第3節 実験結果

#### 3-1 焼戻しに伴う硬度変化及び光学顕微鏡組織の変化

第3-1～3-4図はそれぞれ300℃、400℃、500℃、及び600℃時効に於ける硬度(VHN)の変化及びそれに対応する光学顕微鏡組織の変化を示す。

##### (a) 低温時効(300℃時効)

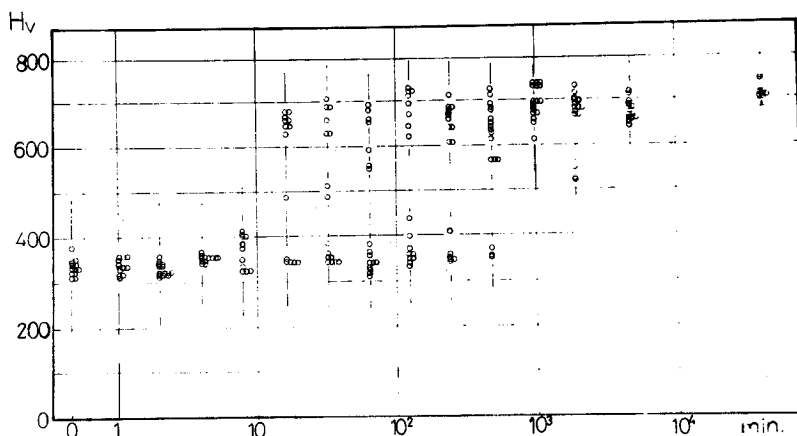
3-1図(a)は300℃時効の場合の硬度変化であるが、時効時間が約10分を経過すると、試料の一部に急激な硬度の上昇が観察される。一方同一試料の中でも別の個所では依然としてマルテンサイト相と殆んど同一の硬度値を示す。この硬度値の差は図でも明らかなように測定誤差の範囲を越えるものである。この状態は時効時間約500分迄続き、1000分を過ぎると全面的に硬化する。

図(b)は、時効に伴う光学顕微鏡組織の変化を示すものである。時効によっても、もとのマルテンサイトの葉はくずれることなく、保持されたままである。32分以後になると、表面に細かな凹凸が生じるが、必ずしも析出物と同定できるものではない。

このように300℃での焼戻しは、マルテンサイト相の巨視的な様相を変えることなく進行し、硬化の過程は均一な核生成による析出という経過をとらないことを示している。むしろマンテンサイトの結晶ひとつひとつが、不規則に、焼入れ時の構造(L1<sub>0</sub>)から別の構造へ変化することが予想される。すなわち、一種のベイナイト変態が焼戻しにより生じると考えられる。本合金を高温相(1200℃付近)から500℃の中間温度にステップ急冷すると、針状のベイナイト組織が観察されることが確認されている<sup>(30)</sup>。また後に示すように、電子顕微鏡観察からも以上の推察が可能である。

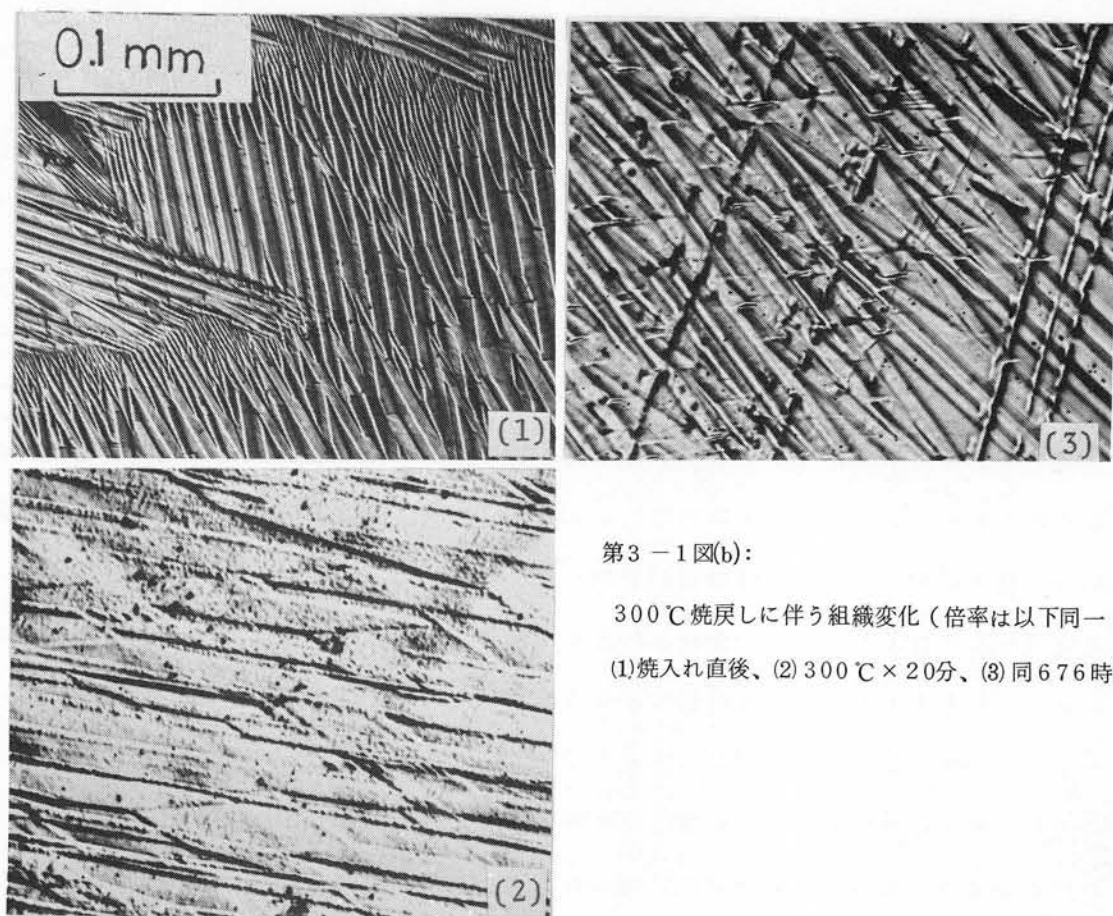
##### (b) 高温時効(400～600℃時効)

400℃～600℃の時効では、300℃での焼戻し過程とは硬度変化のうえで明らかに異なる様相を示す。



第3-1図(a): 63.8 Ni-1 Co-Al合金マルテンサイトの時効に伴う硬度(VHN)の変化。

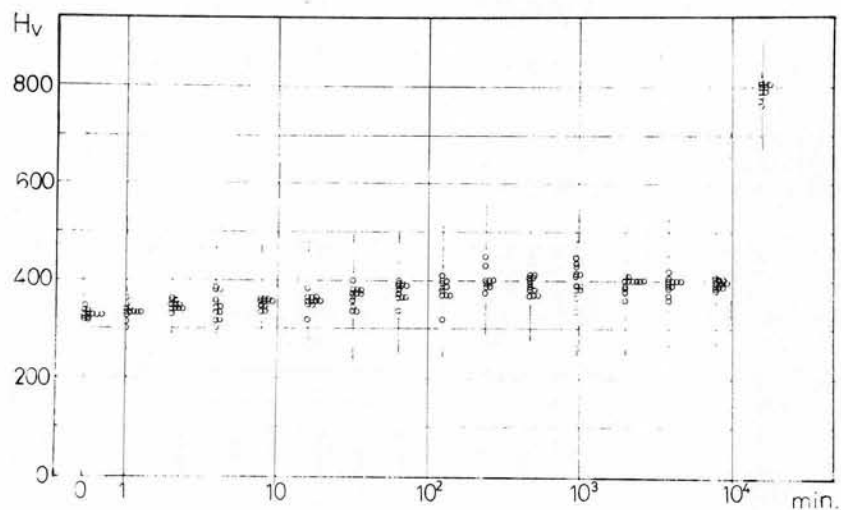
縦軸はVHN、横軸は時効時間を示す。



第3-1図(b):

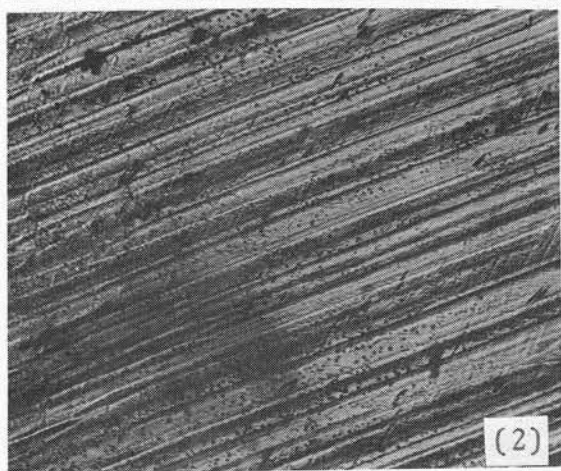
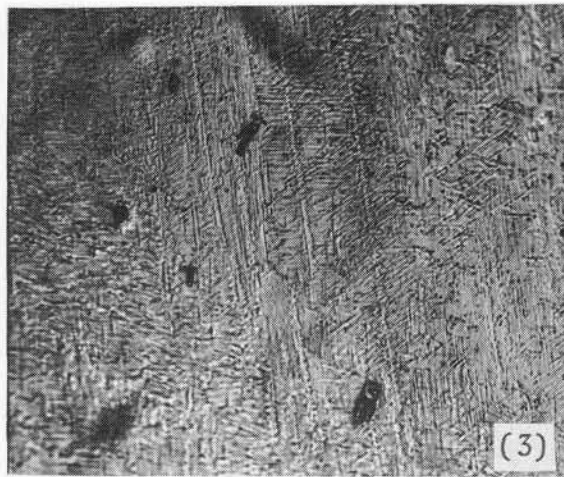
300℃焼戻しに伴う組織変化(倍率は以下同一)。

(1)焼入れ直後、(2)300℃×20分、(3)同676時間。



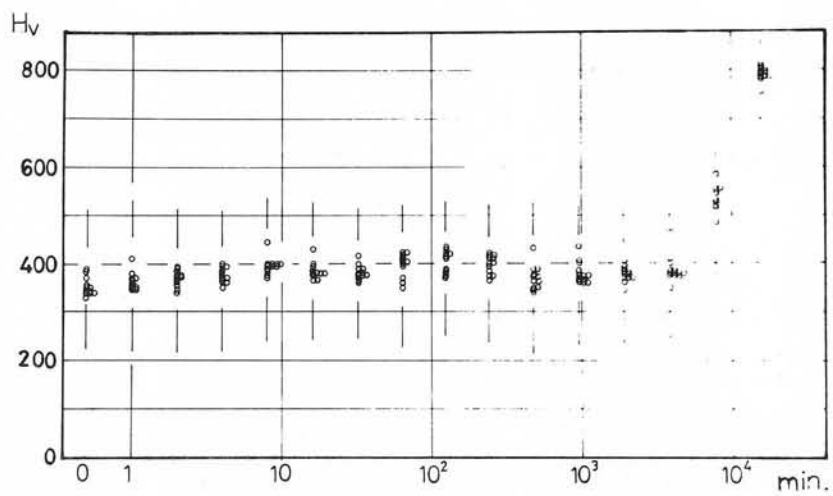
第3-2図(a): 3-1(a)と同様、400℃

3-2図～3-4図に示すように硬度の変化は300℃時効の場合のように非硬化領域と硬化領域の分離は観察されない。またそれぞれの時効温度での光学顕微鏡組織(3-2(b)～3-4(b))が示すように、高温時効において硬度の高い領域では、300℃時効では見られなかった、細かな針状の析出物が観察され、ここでは最早、最初のマルテンサイト組織は消滅している。これらの図の針状組織は、特有な方向性を有している。

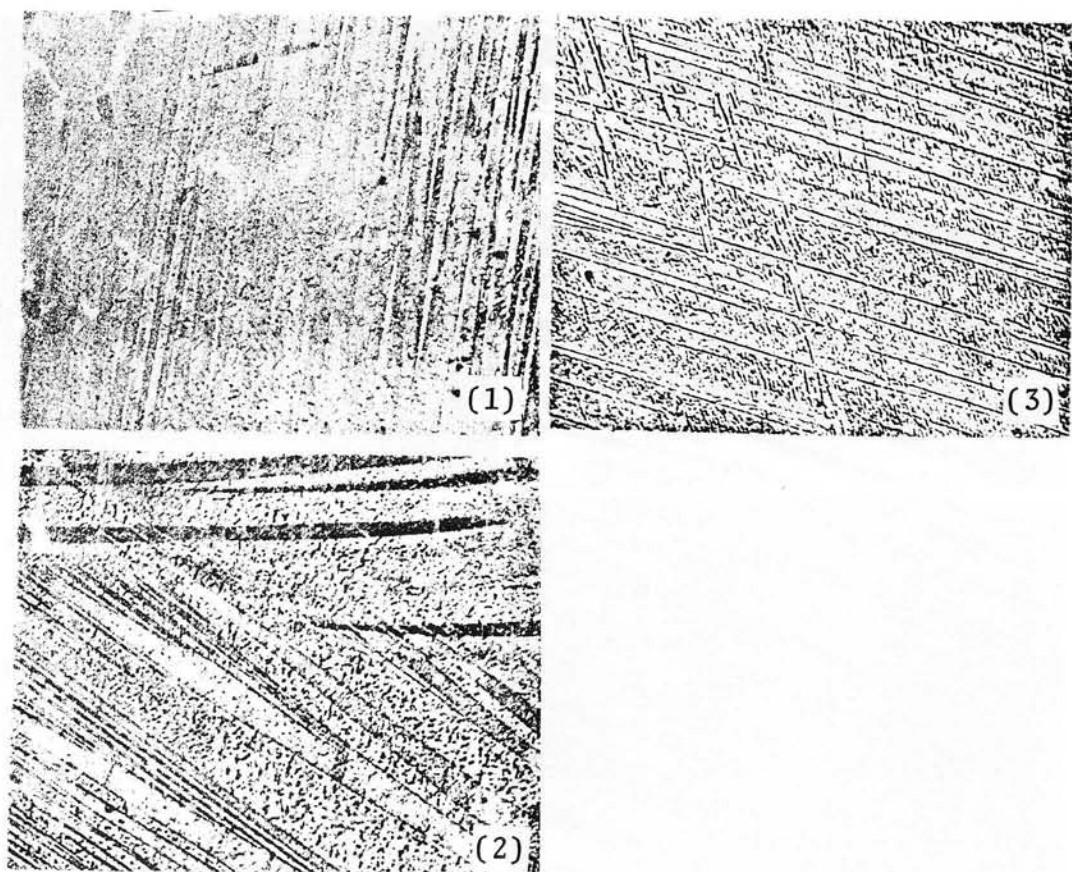


第3-2図(b): 400°C 焼戻しに伴う組織変化。

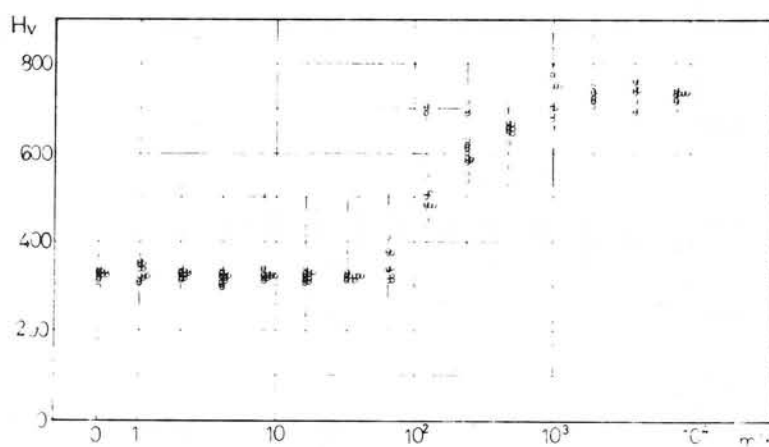
(1) 32分, (2) 32時間, (3) 256時間。



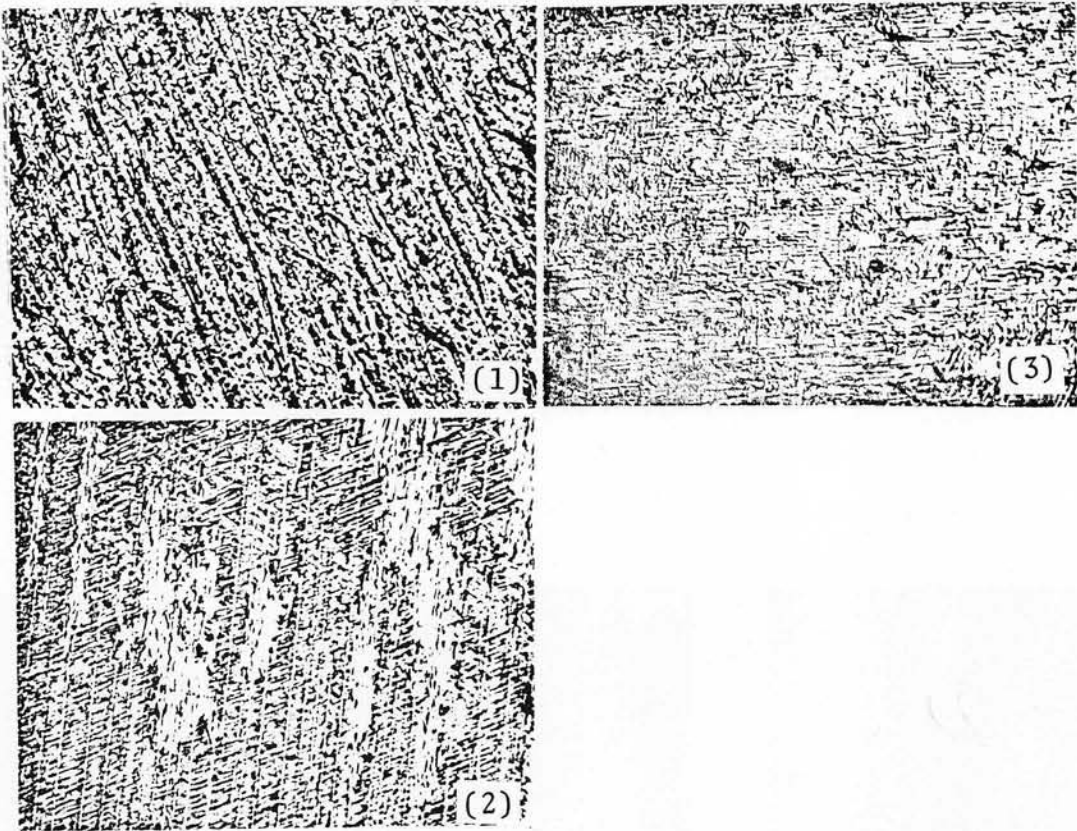
第3-3図(a): 3-1(a)と同様、500°C



第3-3図(b): 500°C 焼戻しに伴う組織変化。(1) 1時間, (2) 8時間, (3) 128時間。



第3-4図(a): 3-1(a)と同様、600°C



第3-4図(b): 600℃焼戻しに伴う組織変化。(1)32分,(2)32時間,(3)128時間。

以上のように、本合金では、300℃での時効と、400℃以上の時効とでは明らかに焼戻し過程が異なることが判明した。この原因の詳細な解明は、電子顕微鏡、X線等による構造解析が必要とされるが、本研究では、300℃、400℃の短時間側での電子顕微鏡による組織観察及び構造解析を行なった。次にその結果を示す。

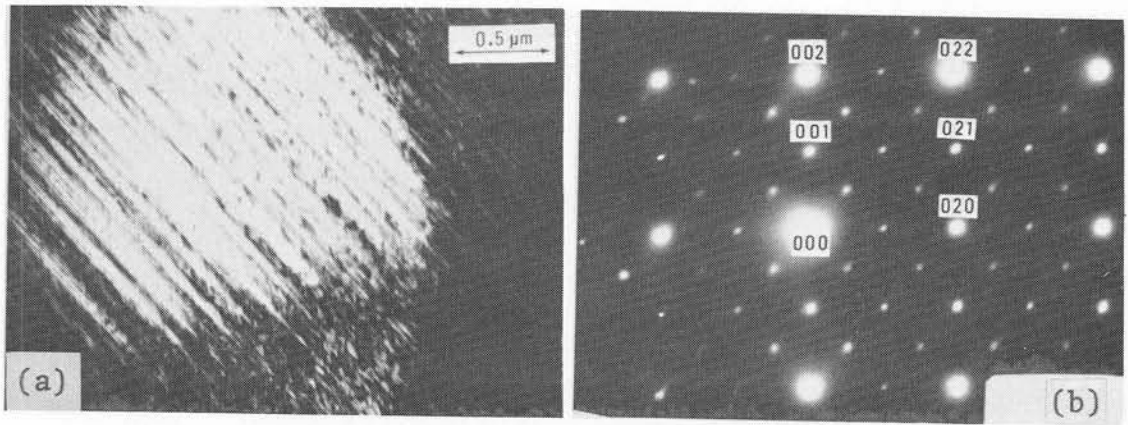
### 3-2 焼戻しマルテンサイトの電子顕微鏡観察

第3-5図～3-7図は、300℃×30分、400℃×150分の時効後、室温で電解研磨し撮影した本合金の電子顕微鏡写真である。いずれの場合も、微細組織は、焼入れマルテンサイトの組織と大差なく、多数の積層欠陥、或いは双晶が観察される。しかしながら、その回折図形は、マルテンサイトとは異なる。第3-5図と3-6図とでは、同じ300℃時効でありながら、互いに全く別の結晶構造を示すものと考えられる回折図形である。

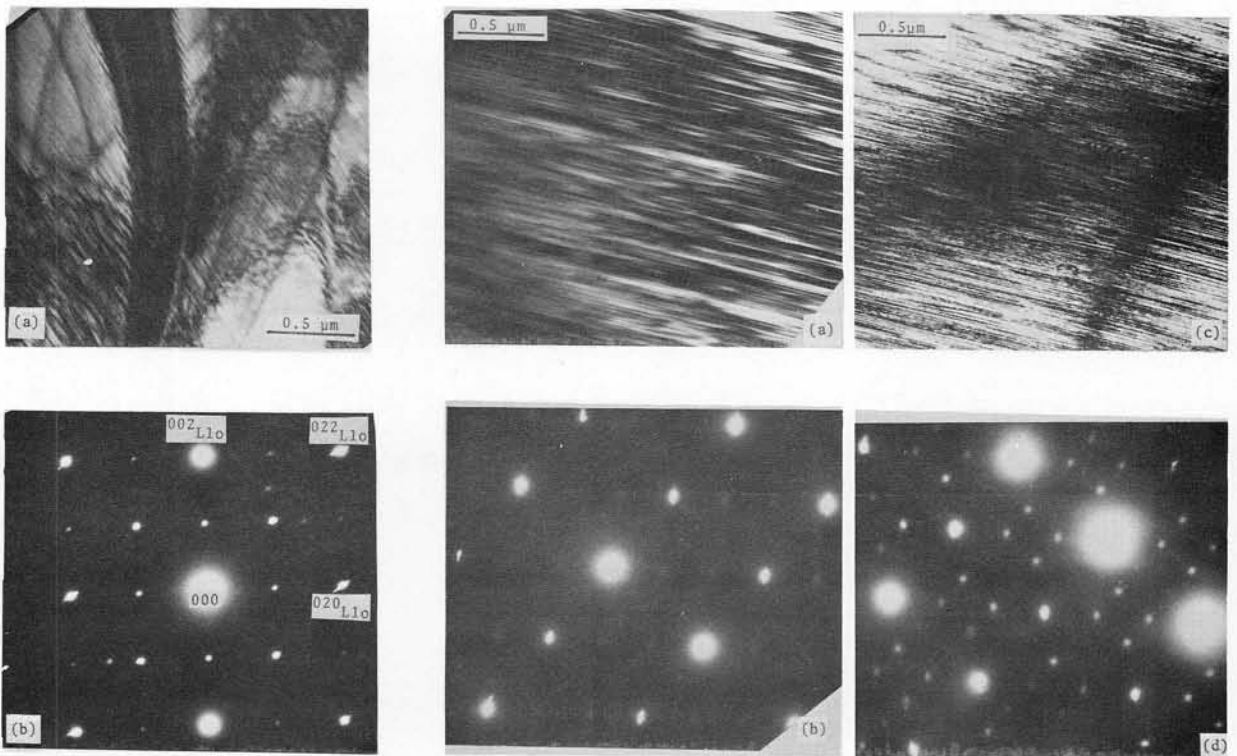
また400℃時効の場合の結晶構造も、前二者と全く異なる構造を有しているものと考えられ、このような不統一な入り組んだ様相は焼戻し過程の複雑さを示すものである。

また300℃時効の場合、場所によっては、第3-5図或いは3-6図のような焼戻し組織(構造)ではなく、元の焼入れ状態のままのマルテンサイトの構造を有する個所も存在した。このことは、先に述べた、硬度値の高低分離の現象とよく対応するものであると考えられる。





第3-5図：300℃×30分時効後の焼戻しマルテンサイトの電顕写真、(a)透過電顕写真。(b)制限視野回折写真。  
この指数は、もとのマルテンサイトの結晶構造(L1<sub>0</sub>)のものを付してある。



第3-6図：300℃×30分時効後の  
焼戻し組織 (a)透過電顕写真  
(b)制限視野回折写真

第3-7図：  
400℃×20分(a), (b) および400℃×150分(c), (d)  
の透過電顕写真および制限視野回折写真。(b), (d)は同一構造で  
あることがわかる。

以上の焼戻し組織の結晶構造は複雑であり、多数の積層欠陥の存在もあって、正しい構造を決定することは困難であるので、300℃時効の初期段階の結晶構造についてのみ、とりあえず解析を試みた結果を以下の節で示す。

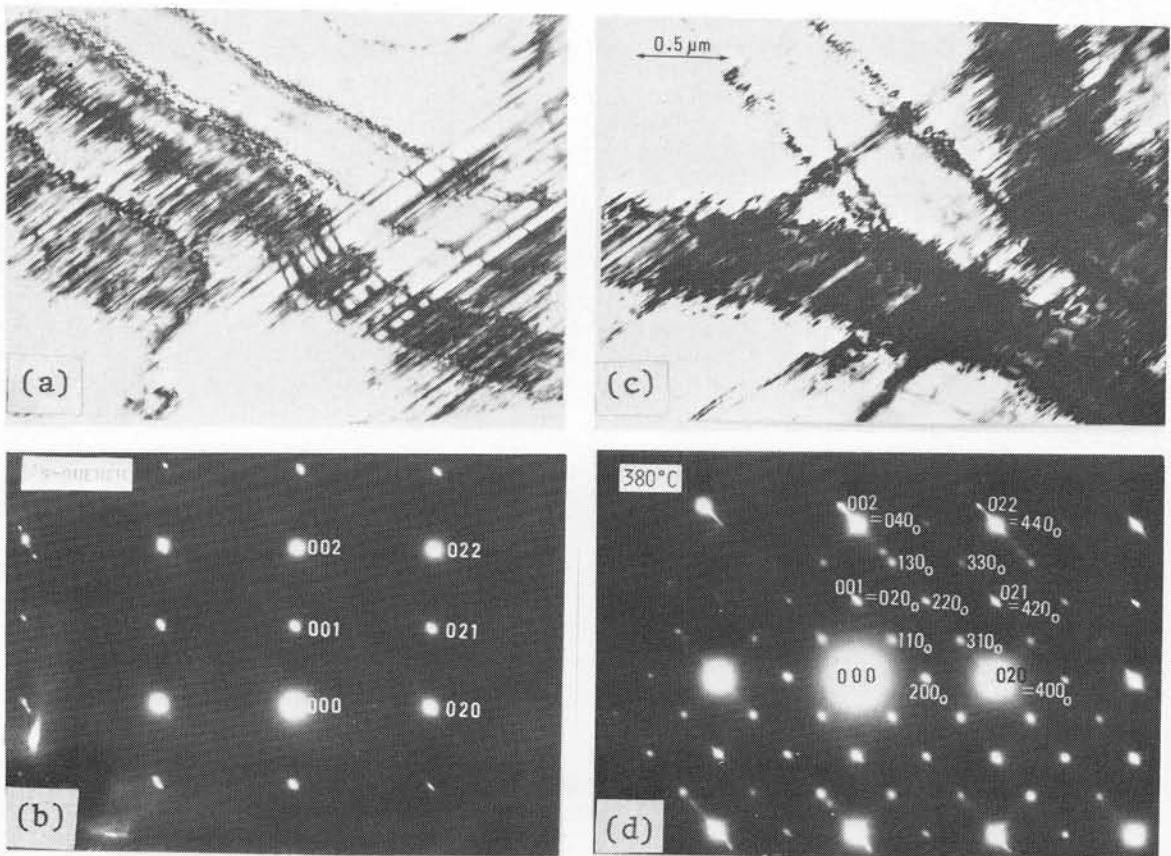


## 第4節 300℃初期時効時の焼戻しマルテンサイトの結晶構造

### 4-1: 電子顕微鏡内加熱、直接観察の結果

第3-8図(a), (b)は本合金の焼入れ直後のマルテンサイトの電子顕微鏡写真であり、(a)は透過電顕像である。多数の双晶又は積層欠陥が存在するのがわかる。(b)はその制限視野回折写真( $[100]_{L1_0}$  zone)である。今この試料を電子顕微鏡内で加熱し、約380℃で得られたのが3-8(c), (d)である。3-8(a)とほぼ同一の視野であり、内部の積層欠陥の様子は基本的には変化がない。加熱途中、積層欠陥が動くのが観察されるので、分布、密度は変化しているものと考えられる。(d)は、(c)の制限視野回折写真であるが、マルテンサイトの回折斑点の間に新しい余分な斑点が観察される。それらの斑点は、マルテンサイトの $[0\bar{2}2]_{L1_0}$ と原点の間を丁度4等分する位置に存在することが分かる。

第3-9図(a)は、3-8図と同様の実験による写真であり、(a)はマルテンサイトの室温での回折写真である。方位は $[001]_{L1_0}$ である。(b)は(a)と同一視野を380℃に加熱した時の回折写真で

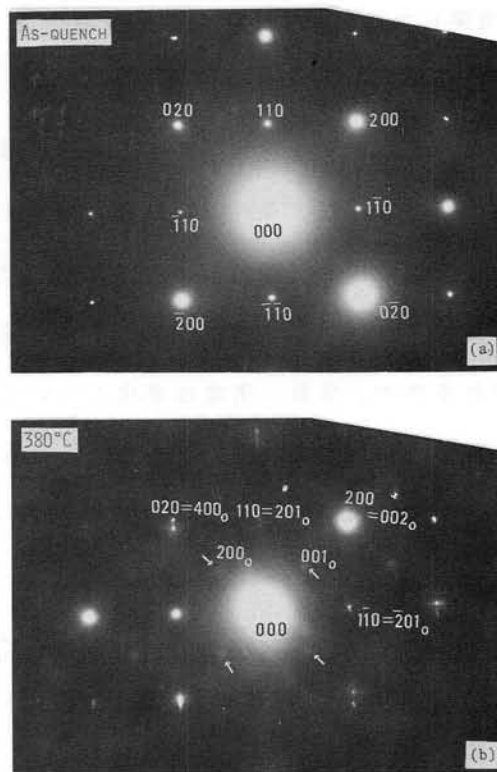


第3-8図: 電顕内加熱による結晶構造変化を示す電顕写真。

(a), (b) マルテンサイトの透過電顕写真およびその制限視野回折写真、方位は $[100]_{L1_0}$  zone。

(c), (d) 同一視野を約380℃で撮影した写真、それぞれ透過電顕写真、制限視野回折写真。

(a)には、(b)の斑点の他に余分な「規則格子」斑点がある。なお、添字0は斜方晶を示すが、これについては本文に後述。



第3-9図：電顕内加熱による回折像の変化、(a)焼入れ直後、(b)同一視野、380°C、方位001 L10

ある。ここでも、3-8 (d)と同様、L10 構造では予想できない、余分の斑点が  $010_{L10}$  ,  $100_{L10}$  (いずれも L10 では禁制反射) の位置に観察される(矢印)。

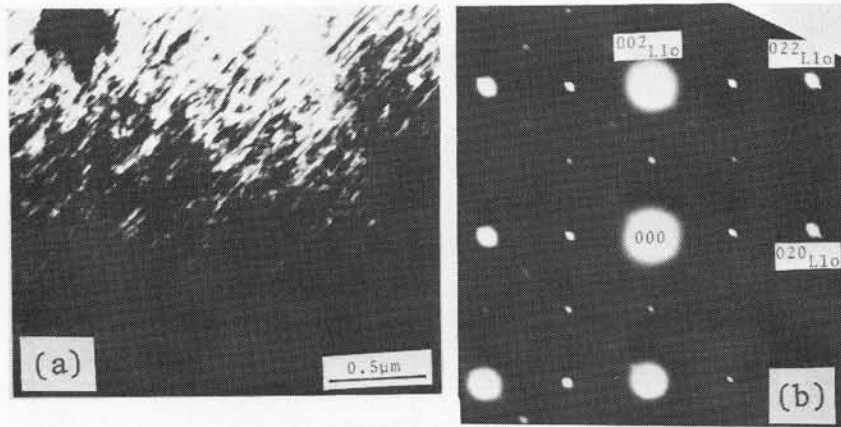
以上の観察から、本合金は、300°C 付近で加熱(電顕内加熱温度は380°Cとなっているが、この温度は必ずしも試料の温度を正しく指示している訳ではない。±20~30°Cの誤差を含むものと見做すべきであろう)することにより、L10 ではない、別の結晶構造をもつ相に変態することがわかった。

ところで、第3節で示したように、本合金は300°Cで時効することにより、硬度が大きく変化する。硬度測定は、いずれも室温で行なったので、3-8図、3-9図の高温での焼戻し組織の構造が、硬度変化に対応したものであるかどうかを調べる必要がある。そこで本合金を300°Cで短時間時効し、室温で電子顕微鏡観察をし、比較検討を行なった。

#### 4-2: 300°C×20分 時効後室温で電子顕微鏡観察を行った結果

第3-10図は、本合金のマルテンサイトを300°Cで20分間時効した後、室温で電子顕微鏡観察した結果である。回折写真(3-10(b))は3-8(b)と全く同一であり、マルテンサイトの  $\{100\}_{L10}$  方位の回折斑点に、更に余分の斑点が加わったものである。透過電顕像(3-10(a))もまた3-8(a)と変わらない。

その他、他の方位の回折像も、電顕内加熱で得られた回折写真と、時効後室温で観察した回折写



第3-10図：300℃×20分時効後の焼戻しマルテンサイトの電顕写真。

(a) 透過電顕写真、(b) 制限視野回折写真。

真とが、同じ構造のものに由来すると考えると矛盾なく説明できた。

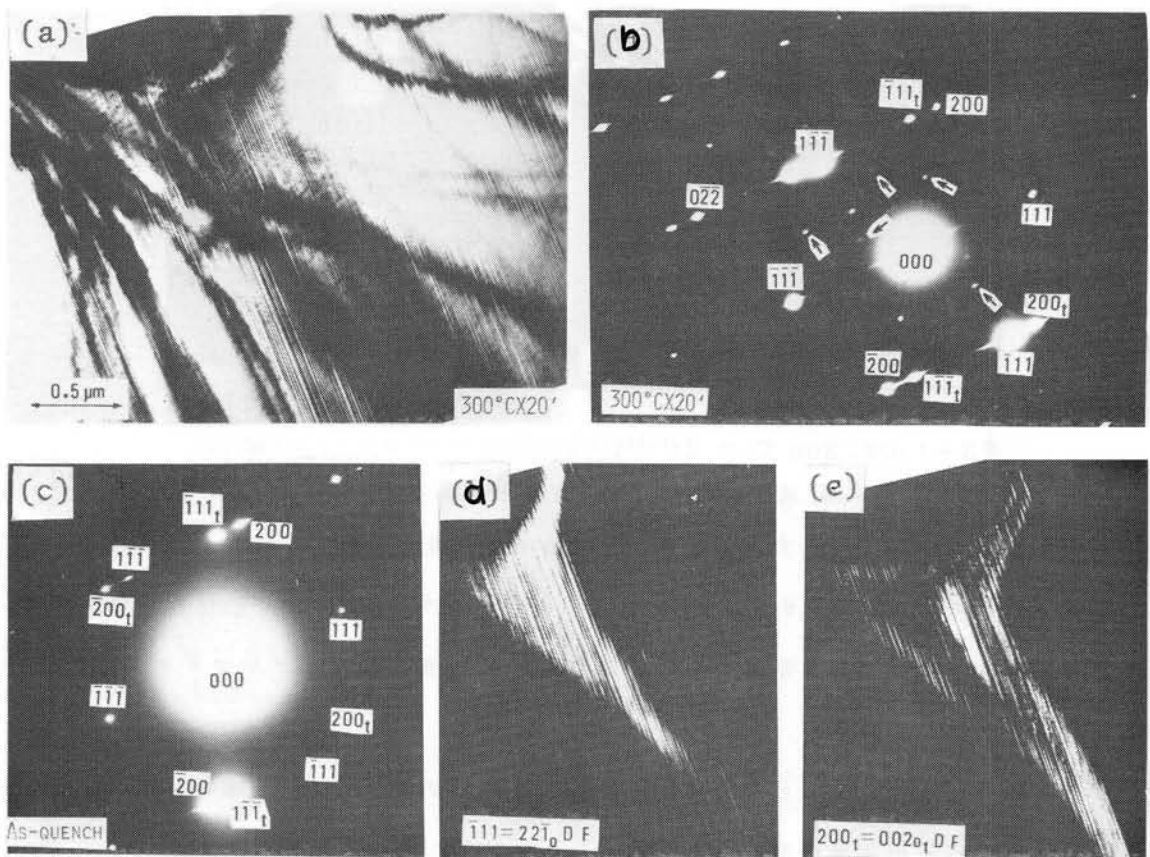
以上の観察結果は、Al-6.3.8 Ni-1 Co 合金のマルテンサイトを300℃付近で焼戻して、得られる新しい相は、安定であり室温に冷却しても再び $L_{10}$ 構造のマルテンサイト相に戻ることはない、ということを示している。

そこで、本研究では、以後主として室温で得られた、300℃焼戻し組織の回折図形をもとに、この新しい相の結晶構造解析を試みることにした。以下にその結果を示す。

#### 4-3：焼戻しマルテンサイト相の結晶構造の決定と内部欠陥の同定

結晶構造の決定には今少し多くの方角の回折写真を必要とする。

第3-11図は、マルテンサイトの $[01\bar{1}]$  zoneに対応すると思われる焼戻し相の透過電顕像回折写真を示す。(a)は透過電顕像であるが、急冷マルテンサイトの微細組織と殆んど区別がつかない。細かいすじは次に述べるように、双晶であることが判明している。11(b)は、(a)から得た制限視野回折写真であるが、 $L_{10}$ の $[01\bar{1}]$  zone回折図形に、更に余分の斑点が存在する。またこの図形は明らかに双晶図形であることが判る。すなわち11-(c)図のマルテンサイトの $[01\bar{1}]$  zone回折図形と比較するとこのことはよく判る。11-(c)図は、(a)の試料とは別のものであるが、方位は互に対応する。(c)は更に $(111)_{L_{10}}$  双晶図形でもある。 $L_{10}$ では $100_{L_{10}}$ 、 $011_{L_{10}}$ 等はいずれも禁制反射であり、事実(c)にはこれ等の斑点は存在しない。一方(b)には、これ等の「規則格子斑点」が存在する。更に、これ等の「規則格子斑点」もまた、基本格子斑点とともに同様の双晶図形を形成している。3-11(d)、3-11(e)はそれぞれ $\bar{1}11_{L_{10}}$ 及び $200_{L_{10}T}$ の暗視野像であるが、明暗のコントラストの反転から、ここに見られる細かいすじは双晶であることが判る。この双晶は第2章で示した $L_{10}$ 格子の $\{111\}_t$ 双晶がそのまま焼戻し相にも保存されたものであろう。さて、(b)に見られる、 $100_{L_{10}}$ 、 $011_{L_{10}}$ 、 $0\frac{3}{2}\frac{3}{2}_{L_{10}}$ 斑点等は先に挙げた、3-8図或いは3-9図の「規則格子斑点」とよく一致しており、これらの図形は皆同一の構造の別の方位の回折像であると言える。



第3-11図：300℃×20分時効後の焼戻しマルテンサイトの電顕写真、(a)透過電顕写真、(b)制限視野回折双晶写真。

(e)  $200_T = 002_{OT}$  斑点による暗視野像。添字O、Tは斜方晶、双晶を示す。

(d) (b)の  $\bar{1}11$   $L1_0$  斑点 =  $22\bar{1}_0$  斑点による暗視野像。

(c) 同一方位に対応する焼入れマルテンサイトの双晶回折写真(但し試料は異なる)。

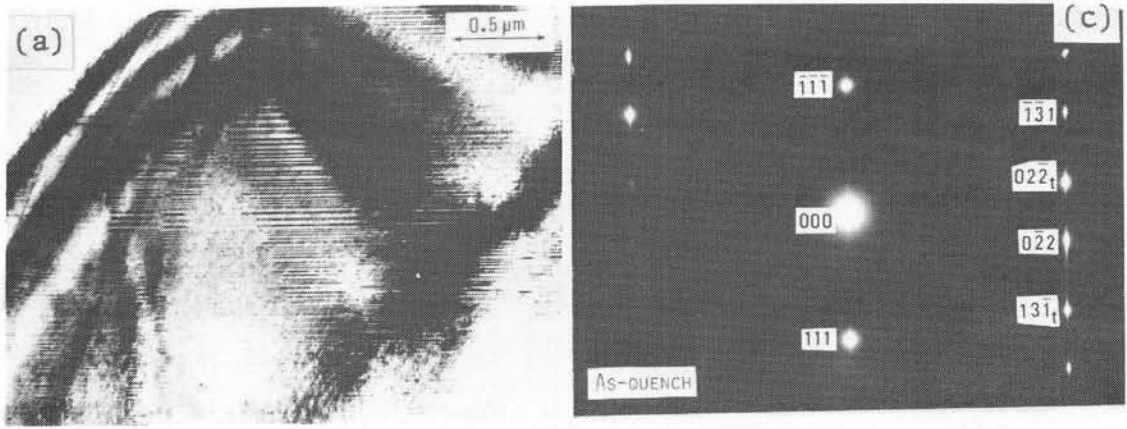
第3-12図もまた、3-11図と同様に焼戻し相の電顕像及び回折写真である。方位は、 $L1_0$  の  $[2\bar{1}\bar{1}]$  zone 図形に対応する。(a)は透過電顕像であるが、3-11図と同様に細いすじが多数観察される。(b)は(a)から得た制限視野回折写真であるが、3-8図、3-11図と同様、 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $01\bar{1}$ ,  $0\frac{3}{2}\frac{-3}{2}$ 等の位置に余分の斑点が観察される。(c)は急冷マルテンサイトの  $[2\bar{1}\bar{1}]$  zone 図形である。基本格子斑点はよく(b)と対応するのが判る。なお(c)の試料は(a), (b)とは異なる。また、(c)は3-11(c)と同様に  $\{111\}_t$  双晶図形であることは容易にわかる。そして、3-11(b)と3-11(c)との対応関係は、3-12(b), (c)においても成立し、(c)が双晶図形であれば(b)もまた、双晶図形として完全に説明が可能である。

3-13図もまた、焼戻しマルテンサイトの透過電顕像(a)およびその制限視野回折図形(b)である。方位は  $[11\bar{1}]$   $L1_0$  zone に対応し、3-8(a)、3-11(b)、等々と同様、 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $011$ ,  $0\frac{3}{2}\frac{3}{2}$ 等の位置に余分な回折斑点が観察される。

さて、以上の焼戻しマルテンサイトの組織と構造の特徴をまとめると、

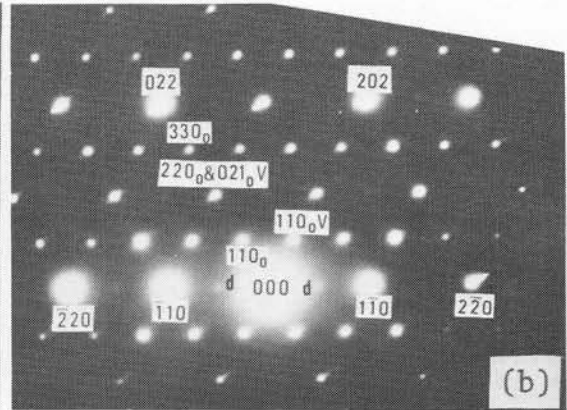
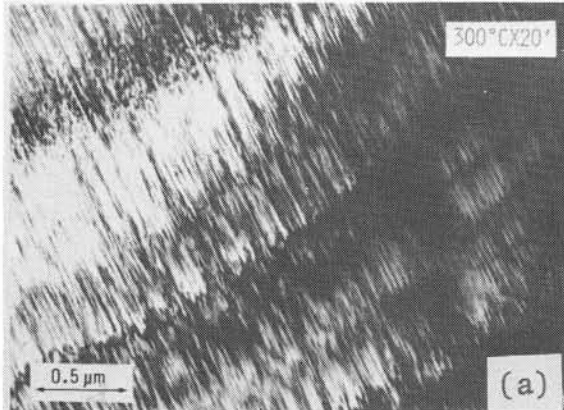
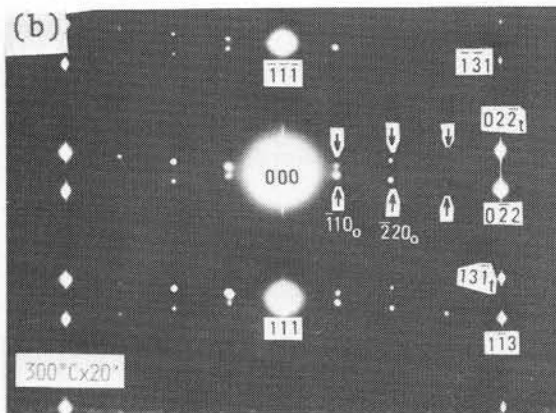
(i) 内部欠陥は、急冷マルテンサイトの内部欠陥である双晶 ( $L1_0$  格子で  $\{111\}_t$  双晶) また





第3-12図：

300℃×20分時効後の焼戻しマルテンサイトの電顕写真、(a)透過電顕写真。(b)制限視野回折写真。(c) (b)と同一方位にあたる焼入れマルテンサイトの回折図形(但し試料は異なる)。双晶図形をなしている。



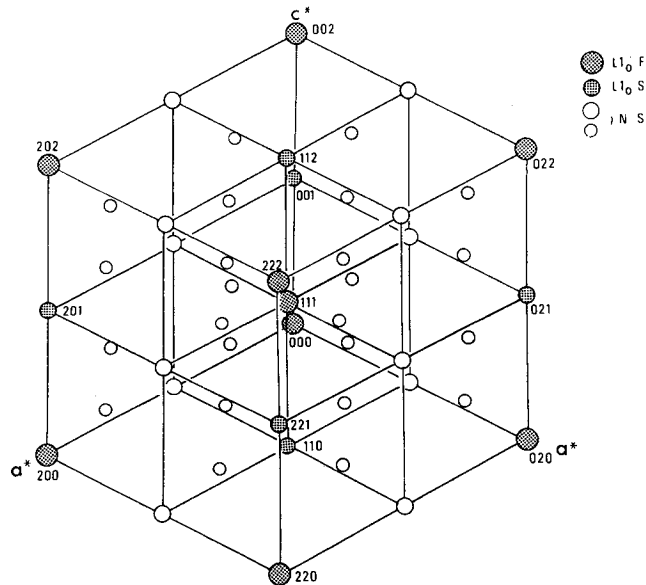
第3-13図：300℃×20分時効後の焼戻しマルテンサイトの電顕写真、(a)透過電顕写真、(b)制限視野回折写真。

添字Vは兄弟晶( variant )を示す。またdは二重反射による斑点を示す。

積層欠陥がそのまま保持される、

- (ii) もとのマルテンサイトの  $L1_0$  回折斑点に加え、 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 、 $011$ 、 $0\frac{3}{2}\frac{3}{2}$  タイプ、 $100$ 、 $300$  タイプの余分の回折斑点が出現する。

(ii)にもとづいて、焼戻しマルテンサイト相の「外見上」の逆格子を組立てることができる。今ここで「外見上」と述べたことについては、後に詳しく説明する。



第3-14図：3-8~3-13の焼戻しマルテンサイトの回折図形をもとに構成した見掛けの逆格子。

第3-14図はこうして組立てられた、焼戻しマルテンサイト相の結晶構造の「外見上」の逆格子である。

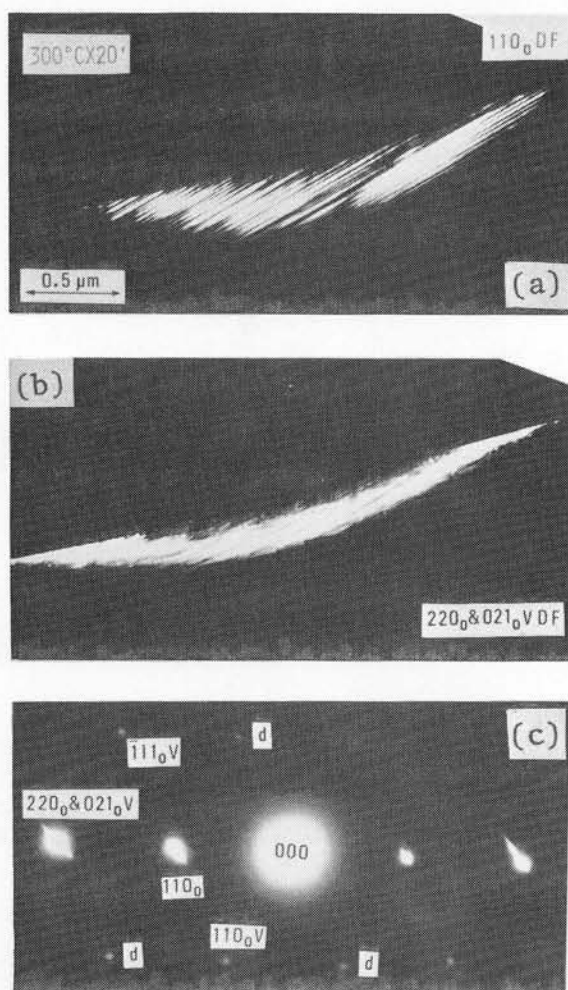
最大の丸は  $L1_0$  基本格子反射、中丸の点線付きは同じく  $L1_0$  の規則格子反射、中、小の白丸は、焼戻し相に新たに発見された余分の斑点であり、図上の指数はすべて  $L1_0$  格子からみた指数である。

この「仮」の逆格子は、単一相であるとしてもとの  $L1_0$  を基本に考えると、「二面心」正方という逆格子を形成する。ところで、元来正方晶のブラヴェ格子は、単純及び体心の二種類のみがあることはよく知られていることであり、それらの逆格子はそれぞれ、単純正方、面心正方格子を形成する。すなわち、3-14図のような「二面心」正方の逆格子に対応するいかなる実格子も、正方晶に捉われる限り存在しないことになる。

そこで、より対称性の低い斜方、単斜格子等を考慮したが、いずれも「二面心」の位置にある逆格子点をすべて含むような逆格子は形成され得ないことが判明した。つまり、3-14図の「仮」の逆格子に対応する実格子は存在しない。即ち、これは逆格子の二つの面心位置に斑点が存在すると考えることがそもそも無理であると言えるわけである。

3-15図は、以上の困難を解決する有力な実験事実を示す、電顕写真である。

3-15(c)は、3-13(b)と同一方位の回折写真である。今この回折図形は、3-13(b)に比較し電顕の投射レンズ電流値が大なので、拡大されて見えるが、 $110_0$  と記した斑点は、 $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}L1_0$  「規則格子斑点」である。また  $110_0V$  と記した斑点は、 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}L1_0$  「規則格子斑点」である。3-15(a)は、 $110_0 = \frac{1}{2}0\frac{1}{2}L1_0$  斑点による暗視野像であるが、明暗のコントラストが見える。すなわち、 $110_0 = \frac{1}{2}0\frac{1}{2}L1_0$  斑点は、この結晶の中のある特定の方位のみから生じた反射である



第3-15図：300℃×20分時効後の焼戻しマルテンサイトの電顕写真、(a) 110<sub>0</sub>斑点による暗視野像、(b) 同じく 220<sub>0</sub>+021<sub>0</sub>V による暗視野像。(c)制限視野回折写真、方位は3-13図(b)と同一。但し、ここでは110<sub>0</sub>と110<sub>0</sub>Vとの関係は3-13図(b)と入れ替わっている。

と考えられる。次に 220<sub>0</sub> & 021<sub>0</sub>V と記した斑点は、011 L1<sub>0</sub> 「規則格子斑点」であるが、この斑点を用いた暗視野像は(b)の如く、(a)における明暗両方の部分が明るく光る。

以上の観察結果から次のことが推論できる。

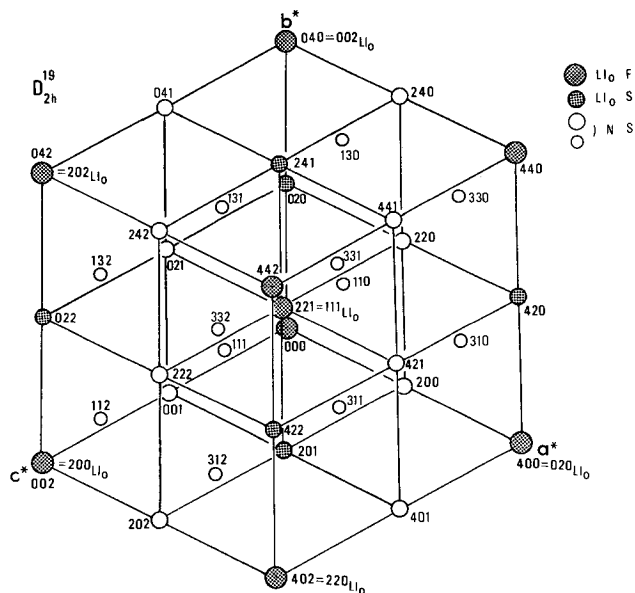
すなわち、110<sub>0</sub> と 110<sub>0</sub>V とは互いに兄弟晶の関係にあり、それぞれの斑点は同一結晶からではなく別々の結晶から生じている。220<sub>0</sub> & 021<sub>0</sub>Vは、指数は一見異なるが同じ絶対値を有する逆格子ベクトルで、別々の結晶（兄弟晶の関係にある）からの斑点位置が重なり合う。

以上のことをもとに、兄弟晶の一方の斑点を除き、逆格子を組立ててみよう。

それは、3-16図の如くなる。これは、3-14図の主軸を入れ替えて、

$$\begin{aligned}
 a_{100 L1_0}^* &\rightarrow c_0^* \\
 a_{010 L1_0}^* &\rightarrow 2 a_0^* \\
 c_{L1_0}^* &\rightarrow 2 b_0^*
 \end{aligned}$$

とすると、一面心（底心）斜方晶となることは容易にわかる。



第 3-16 図： 3-15 図を考慮して入れて構成した逆格子。  $D_{2h}^{19}$  に相当する。

この逆格子に対応する実格子もまた、一面心斜方晶となる。

3-16 図の逆格子点の消滅則を満足する斜方晶は、  $D_{2h}^{19}$  として説明が可能である。

3-16 図の消滅則は、

$$h k l : h + k = 2 n$$

$$0 k l : k = 2 n$$

$$h 0 l : h = 2 n$$

$$h k 0 : h + k = 2 n$$

$$h 0 0 : h = 2 n$$

$$0 k 0 : k = 2 n$$

$$0 0 l : \text{no condition}$$

これは、  $D_{2h}^{19}$  の条件と一致する。

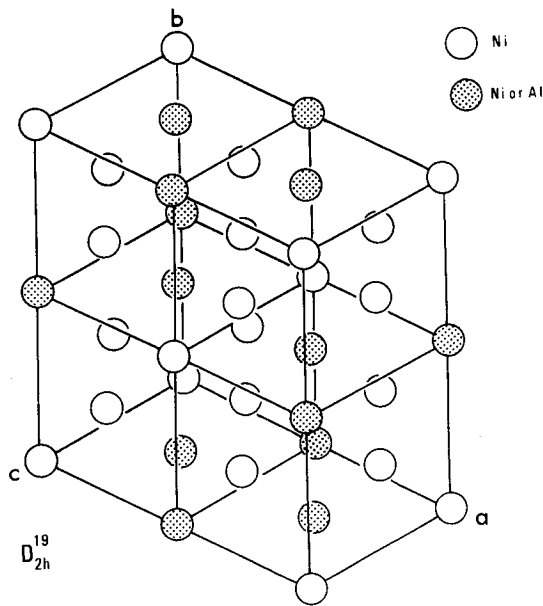
実格子を、今  $L_{10}$  格子の 4 倍にとってみた上で原子の位置を想定したのが、 3-17 図である。

3-18 図に比較のために、マルテンサイトの  $L_{10}$  実格子を、原子の位置を変えずに 4 倍したものを示す。

3-17 図では、  $Ni : (Ni \text{ or } Al)$  の比は 1 : 1 ではなく、 5 : 3 となっている。 3-16 図の逆格子を満足する  $D_{2h}^{19}$  構造には、  $Ni : Al (A : B) = 1 : 1$  のものは存在しない。

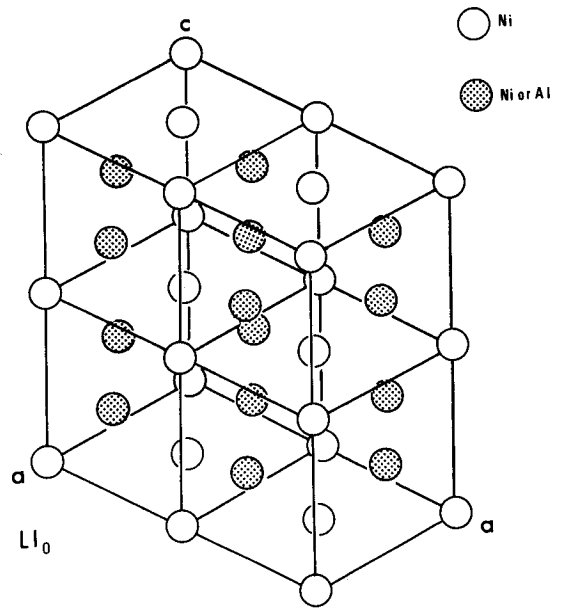
勿論、今 3-17 図に示した  $A_5B_3$  の原子比のみが、 3-16 図の逆格子を与えるものではなく、他の原子比の格子もまた考えられる。しかしここでは、簡単のため、 3-17 図の格子モデルに従って説明しよう。また、これ迄の観察はすべて電子顕微鏡の制限視野回折写真であるので、各斑点





第3-17図：3-16図の逆格子に対応する

$D_{2h}^{19}$  に属する実格子のひとつ。



第3-18図： $L1_0$ 型構造（焼入れマルテンサイト）

の実格子。3-17図との比較のため、通常の  $L1_0$  型格子の4倍である。

の強度は必ずしも正しい強度を示しているとは言えない。従って、正しい原子位置の決定はX線回折による、より精密な強度測定を待たねばならない。

Ni 原子位置

$$0\ 0\ 0, \quad \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0 \quad (a)$$

$$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \quad \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \quad \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \quad \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0 \quad (e)$$

$$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \quad 0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2} \quad (j)$$

Ni or Al

$$\frac{1}{2}\ 0\ 0, \quad 0\ \frac{1}{2}\ 0 \quad (b)$$

$$\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \quad (h)$$

ローマ字記号は、International Table の Wyckoff の記号を示す。

構造因子を示すと次の如くなる。

3-16図の  $L1_0F$  と記した逆格子点に対応する構造因子は、

$$10 f_{Ni} + 6 (f_{Ni}x + f_{Al}(1-x)) \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

これは  $L1_0$  の基本格子斑点に対応する。

なお下つき添字  $x$  は、この格子点における Ni 原子の占める割合である。

$L1_0$  に対応する構造因子は、

$$\pm 6 \{ f_{\text{Ni}} - (f_{\text{Ni}_x} + f_{\text{Al}(1-x)}) \} \dots\dots\dots (3-2)$$

焼戻しによる新らしい「規則格子反射」NSは、

$$\pm 2 \{ f_{\text{Ni}} - (f_{\text{Ni}_x} + f_{\text{Al}(1-x)}) \} \dots\dots\dots (3-3)$$

となる。

この構造因子から予想される反射強度は、3-8図～3-13図における各斑点の強度と比較的よい対応をしているのがわかる。

次に、これ迄示した写真の試料のいくつかに、純Al(99.999%)を真空蒸着し、新らしい相の格子定数を測定した結果を示すと、

$$\begin{aligned} a_0 &= 7.44 \quad \overset{\circ}{\text{A}}, & 0 \text{ は斜方晶を示す添字} \\ b_0 &= 6.68 \quad \text{〃} \\ c_0 &= 3.72 \quad \text{〃} \end{aligned}$$

これ等をマルテンサイト相の格子定数と比較すると、 $c_{L1_0} / a_{L1_0}$ に相当する  $b_0 / a_0 (= b_0 / 2c_0)$   $\approx 0.91$  となり、 $c_{L1_0} / a_{L1_0} = 0.865$  であったから、もとのマルテンサイトの tetragonality が少し大きくなる。即ち  $L1_0$  の C 軸方向に膨張したことになる。

ところで、3-17図に示したような原子配置は、3-18図の  $L1_0$  とは原子比が異なる。従って  $L1_0$  から 3-17図には、マルテンサイト的な、無拡散、シアーによる変態のみでは変態しない。以下に、 $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  ( $\text{Ni}_5(\text{Ni},\text{Al})_3$ ) 相の形成の機構を簡単に考察することにしよう。

### 第5節 考 察 $L1_0 \rightarrow D_{2h}^{19}$ 変態について

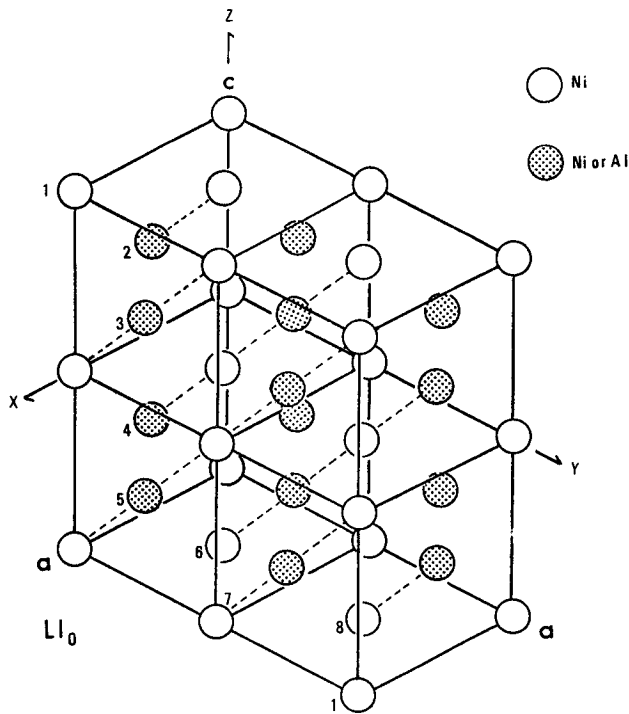
ここでは  $300^\circ\text{C}$  の低温時効による、マルテンサイト相 ( $L1_0$  構造) から  $D_{2h}^{19}$  構造への変態機構についての考察を行なう。

3-17図 ( $D_{2h}^{19}$ ) と 3-18図 ( $L1_0$ ) を比較すればよく判るように、 $D_{2h}^{19}$  構造は、 $L1_0$  構造の単位胞の4倍の大きさの単位胞をもつ。

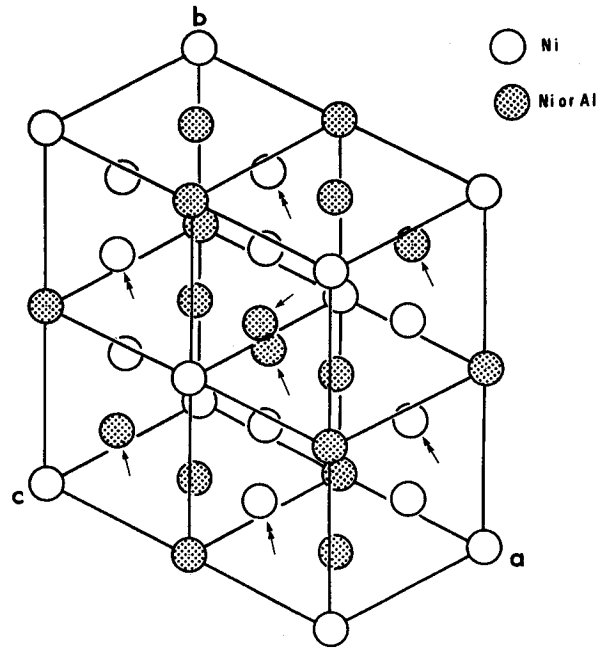
今、3-19図に示すように、 $L1_0$  格子の  $(0\bar{1}1)$  面に 1～8までの記号をつける。

1、5の層を不動にし、2、3、4及び6、7、8の層が  $\frac{1}{2}[011]$  或いは  $-\frac{1}{2}[011]$  にシフトすると、3-20図の如くなる。

この構造を 3-17図の  $D_{2h}^{19}$  構造と比較すると矢印 ( $\rightarrow$ ) を付した原子の種類が異なることが判る。この構造のままでは、3-16図の逆格子に示される消滅則は満足されない。3-20図の矢印の原子が白丸、即ち Ni 原子になれば、それは 3-17図と同一になる。即ち、 $L1_0 \rightarrow D_{2h}^{19}$  の変態は、単に  $(01\bar{1})$  面のシアー (シャフリング) のみでなく、原子の位置換えが起こらなければならない。このようなことは、今の場合、組成比が 1:1 の合金では起り得ないことは明らかである。こ



第3-19図：L1<sub>0</sub>型格子からD<sub>2h</sub><sup>19</sup>格子が形成される経過（I）。



第3-20図：L1<sub>0</sub>型格子からD<sub>2h</sub><sup>19</sup>格子が形成される経過（II）。

のようなことが生じるには、矢印の位置の原子が単一の原子から成り立っているのではないことを要する。図からも明らかなように、Ni-Al マルテンサイトの場合は、この原子は、Ni+Al（即ち、化学量論的組成からずれた過剰な Ni 原子が Al 原子位置に入り込んでいることになる）から成っている。この Ni+Al が Ni と Al に分かれ、それぞれにの格子点を占めると考えれば、3-19 図は都合よく説明できる。

この D<sub>2h</sub><sup>19</sup> 構造の原子比は A<sub>5</sub>B<sub>3</sub> の割合であるが、今扱っている合金は (Ni+Co) : Al の比が、ほぼ 5 : 3 に近いことを考えれば、過剰に Ni を含む、L1<sub>0</sub> 格子の相が更に焼戻しにより「規則化」し、(Ni+Co)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> となることは充分予想されることである。Cu-Al 合金のマルテンサイトにおいても、Cu 過剰の組成で焼戻しによる長周期構造や、規則化が観察されていること<sup>(27,28)</sup> を考えれば、Ni-Al β<sub>1</sub> 相マルテンサイト相の、以上のような焼戻しの機構は、有り得ることとして理解できる。しかしながら、すでに述べたように、正しい原子位置の確定には、X線回折によるより精確な反射強度の測定が必要であろう。

なお、第2章で挙げた Rosen and Goebel<sup>(5)</sup> のマルテンサイトの構造は、modified L1<sub>0</sub> であり、本研究での normal L1<sub>0</sub> とは異なっている。Rosen らはマルテンサイトの構造を決めるに際し、試料を急冷後、歪取りのため、600℃で熱処理を行なっている。これ迄見てきたように、本合金のマルテンサイトを焼戻すことにより、L1<sub>0</sub> 構造の回折図形に「規則格子斑点」が加わった図形が得られる。従って Rosen らは、或いはこの焼戻し相を含めた回折線を、マルテンサイト相の回折線と見誤ったとも考えられる。

## 第 6 節 結 論

- (1) Al-63.8 Ni-1 Co 合金マルテンサイトを 300℃ 以上、600℃ で焼戻すことにより、マルテンサイトは、母相  $\beta_1$  (CsCl 型) に戻ることなく別の相に変態する。
- (2) 硬度測定、光学顕微鏡、及び電子顕微鏡観察の結果、300~400℃ までの低温時効の焼戻し過程と 400℃ 以上の焼戻し過程とは明らかに異なる様相を示すことが判った。
- (3) 300~400℃ 付近の低温時効の電顕観察の結果、マルテンサイトの  $L1_0$  構造と異なるいくつかの複雑な相が見い出された。それらのうち比較的簡単な構造を有する一つの相の結晶構造、格子定数が決定され、構造はマルテンサイトの  $L1_0$  構造の 4 倍の大きさの単位胞を持つ斜方晶、 $D_{2h}^{19}$  である。
- (4) 上記  $D_{2h}^{19}$  構造は電顕内加熱による直接観察においても、焼戻し後室温での観察においても、等しく存在し、一度変態すると安定に存在することが判った。
- (5) 光学顕微鏡による表面観察、電子顕微鏡による内部組織観察とも、300~400℃ の範囲では、もとの室温マルテンサイトと形状、内部欠陥（双晶、積層欠陥とも）は外見上全く区別がつかなかった。またこの温度範囲では母相  $\beta_1$  への変態は全く観察されなかった。

## 第4章 マルテンサイト変態と形状記憶効果 — 現時点までの研究の経過と総括

### 第1節 緒 言

マルテンサイト変態に付随して起る諸現象の中で、「形状記憶効果」(Shape Memory Effect、以下SMと記すことにする)と呼ばれる奇妙な現象ほど人びとの注意を引いたものはない。この現象を示す最も典型的な合金はNiTi合金(ニチノール)であり<sup>(31~33)</sup>、NiTi合金のすぐれた形状回復性は、実用上の見地からも大きな注目を集め、「過去を記憶する金属」<sup>(34)</sup>ということ、多くの研究者の興味をひきつけた。

このSM効果を簡単に説明すれば、次の如くである。

ある温度(通常Ms点、或いはMf点、また合金によってはMd点)以下でのある適度な塑性変形による試料の形状変化が、As点以上(Af点以上で完了)への加熱により消失し、高温相の形状を取り戻す、即ち高温相の形状を試料が記憶している、ということである。この現象は、NiTi合金の例があまりに典型的であったため、ニチノールは一躍有名になってしまったが、それより以前にAuCd合金<sup>(10, 35)</sup>、In-Tl<sup>(35)</sup>合金等で見い出されていたものである。その後、Cu-Zn<sup>(38)</sup>、Cu-Al<sup>(37)</sup>、Cu-Al-Ni<sup>(39)</sup>、Fe-Pt<sup>(41)</sup>、本報告で以下の章で述べるNi-Al合金<sup>(11)</sup>等々のβ-黄銅型合金で見い出された。また、本質的には同一の現象と見做されるが、形状回復量がβ-黄銅型合金の様には完全でないものとして、Fe-Ni<sup>(42)</sup>、本研究で以後の章で報告する18-8ステンレス鋼<sup>(43)</sup>、Fe-Mn合金<sup>(45)</sup>、Co、Co-Ni、Ti、Zr<sup>(46)</sup>等で発見され、マルテンサイト合金(或いは金属)に共通の特徴的な性質として理解されるに致っている。

この特異な現象の解釈は、初期のZijderfeldらの考え方<sup>(33)</sup>、マルテンサイト変態の現象論的解釈と結びつける大塚、清水、Waymanら<sup>(39, 47)</sup>の考え方、また、著者らと永沢<sup>(11, 42, 43, 45)</sup>の、マルテンサイトの変形機構との関連を重視する考え方、同様にWasilewski<sup>(48)</sup>、又Delaeyら<sup>(62)</sup>のマルテンサイトの変形挙動の解釈、中西ら<sup>(49)</sup>の擬(強)弾性挙動との関連による説明等、いくつかの重要な知見と解釈が進められている。以上は、試料が高温相の形状のみを記憶し、しかも一度形状が元に戻ると新たに変形を加えない限り再び形状が変化することのない、「一方向的」或いは「不可逆的」記憶効果の例であるが、最近著者らは、可逆形状記憶効果(Reversible Shape Memory Effect: RSM効果<sup>(45, 50)</sup>)即ち、試料が高温相、低温相両方の形状を記憶し、加熱・急冷のサイクルに伴い、何度でも両相の状態における形状を繰返し実現する現象……言葉の真の意味での「記憶効果」を見い出した。従って、形状記憶効果の起因のより正しい解釈は、先に述べた従来からの記憶効果(Ordinary Shape Memory Effect: OSM効果)の解釈を更に一歩進め、RSM効果を含めた統一的解釈を与え得るものでなければならない。

本章では、以下に従来よりのOSM効果に対する研究者達の解釈の発展の経過を述べると共に、

著者の見解を述べ、形状記憶効果の全体像を示す。更に以後の章において、著者は、著者らの研究になる、Ni-Al  $\beta_1$  相合金、18-8ステンレス鋼、Fe-Mn 合金その他の合金における形状記憶効果の具体例を示し、さらに、Ni-Al  $\beta_1$  相合金の変形挙動について述べ、マルテンサイト合金の変形挙動と形状記憶効果との関連についても言及する。

## 第2節 形状記憶効果の研究の発展の経緯

### 2-1 : 西山、Kurdjumov らによる先駆的研究

形状記憶効果が、マルテンサイト変態そのものの性質；無拡散変態・格子のシアーによる変態、から生ずる母相とM相（マルテンサイト相）の結晶格子間の一定の対応関係の存在、にかかわっていることは、先ず第一に考えられることである。母相とM相との間の方位関係、晶癖面の存在の発見が直ちにSM効果を予見したのでは無論ない。

SM効果の存在を基本的に暗示する最初の実験は、1934年、西山によるFe-30%Ni合金におけるものである<sup>(51)</sup>。西山の研究によれば、単結晶の $\gamma$  (fcc)をサブゼロ冷却し、 $\alpha'$ マルテンサイトを得た。この時生ずる $\alpha'$ マルテンサイトは、無論単結晶ではなく、母相の方位に応じたいくつかの兄弟晶から成っている。これを再び500~600℃に加熱し、逆変態させ、 $\gamma$ 相の結晶方位のラウエ写真を撮り、元の母相 $\gamma$ 相の方位と比較すると、殆んど変らない結晶方位が実現した。「殆んど変らない」、という意味は、逆変態による $\gamma$ の中には、変態の結果生じた格子欠陥、亜粒界等が存在し、回折斑点が、元の母相の斑点に比べ、ある拡がりを持っている、ということである。これを更に700℃迄加熱すると、 $\gamma$ は再結晶を起こし、多結晶となってしまふ。以上の如くである。

ここで注意すべき点は、少なくとも、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ の逆変態の初期の過程では、マルテンサイト相の結晶は、元の母相結晶の方位を「記憶」しているという事実である。このことはまだ変形が元に戻ることを示している訳では決していないが、マルテンサイト変態の形状記憶現象の原因 (origin) としての「結晶方位の記憶」が、マルテンサイト変態の「結晶学的」或いは「物理学的」研究の開始の極めて初期の段階に既に発見されていることに注目しなければならない。

1938年には、Greniger and Mooradian<sup>(52)</sup>が、Cu-Zn合金においてマルテンサイト変態を見出し、変態が「可逆的」(reversible)であることを報告した。 $\beta$ -プラス型合金のマルテンサイト変態のこの「可逆性」を更に詳しく研究したのは、1949年のKurdjumov及びKhandros<sup>(9)</sup>の研究である。彼等は、Cu-Al-Ni合金、Cu-Sn合金について研究し、Cu-Al-Ni合金では、マルテンサイト変態は全く可逆的に起こり、冷却・加熱のサイクルに伴う、M相の出現と消滅の順序は、いつも同じであることを見出し、この現象の起因を、変態の結果母相に生ずる歪エネルギー（弾性エネルギー）と、母相とM相の化学的自由エネルギーの差、との間の平

衡関係から説明し、この変態を、「熱弾性（平衡）型変態」と名付けた。これが現在広く用いられている「熱弾性型マルテンサイト変態」（Thermoelastic Martensitic Transformation）の用語の由来である。上の二つの研究においても、西山の研究の結果と同様、母相は、元の結晶方位を記憶していることは明らかである。

以上の初期の3つの研究は、いずれも、試料形状がM変態に伴って記憶されることを直接には示さなかったが、SM効果の起因を暗示する重要な発見である。しかも、この「結晶方位記憶」が、その変態のモードが外見上大きく異なる二種類の合金、Fe合金と $\beta$ -黄銅型合金双方において見出されていることは極めて重要な事実であると言えよう。

## 2-2 SM効果の起因について

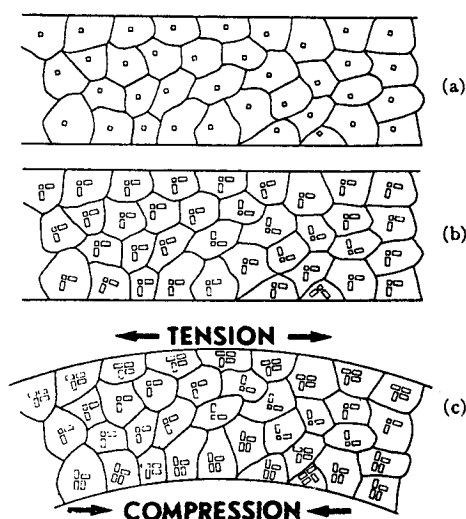
当初はこの全く奇妙なSM効果について、説明らしい説明がなされなかった。

橋口<sup>(34)</sup>が、J.S. Leggらの考え方と自分の考え方をまとめると、と前置きして述べた説明は、彼等の実験（NiTiを用いている）では変形がMd温度以下で行なわれており、従って母相の変形とM相の変形が区別できていない、という点を差し引けば、現象の大筋の把握においてほぼ正しいところを指摘していると言えよう。それは、まず、「変形が“マルテンサイトのせん断”によって行なわれる」ことにある。「この場合“マルテンサイトの”転移\*」に参与する転位は運動するであろうが、通常の塑性変形を行なう転位はあまり運動しない。これをAs或いはAf点以上に昇温すると、“マルテンサイトの”転移が逆もどりし、従って塑性変形も消失する。」というものである。この説明では、応力誘起マルテンサイト（SIM）の生成と消滅の説明にはなっているが、マルテンサイト晶自身の変形については何も述べていない。SM効果は、Mf点以下の変形においてより顕著に出現することがその後確かめられているので、以上の説明は、いわば半分の真実でしかない。

de LangeとZijderverd<sup>(33)</sup>はやはりNiTi合金のSM効果について次の様な説明を行なった。

第4-1図は彼等の論文<sup>(33)</sup>による説明図である。出発点は、各々の結晶が立方対称を持ち、でたらめな方位からなるNiTi多結晶合金である<sup>(4-1-(a))</sup>。マルテンサイト変態が起きると、斜方晶（正方晶であってもよい）の不規則な方位のM晶が、母相（hfp）と共存する<sup>(4-1-(b))</sup>（この状態はMs温度以下Mf温度以上である、引用者）。これを4-1-(c)図のように曲げると、マルテンサイト晶はそれぞれ、応力の方向に対応して（図では、引張側と圧縮側とではその配向が異なるように描かれている）、優先方位を持つようになる。塑性変形は、このようにM晶の優先配向のために費やされる、と考える訳である。この時のM晶の配向は、熱的に生じるマルテンサイトの配向とは一般に異なり、応力を緩和するに都合のよい方向に並んでいると考えている。

\*ここで“マルテンサイトの”転移と述べている理由は当時はNiTiの変態において、マルテンサイト変態の諸特徴が確認されていなかった為である。



Schematic representation of the transformation (hypothetical) (a) at 100°C, hip with random orientation; (b) after cooling to 20°C, martensite with random orientation formed in the high-temperature phase; (c) after deformation at 20°C, the plastic deformation is realized by the formation of martensite of preferred orientation. Tension and compression side show a different texture of the martensite.

第4-1図：R.G. de Lange と J.A. Zizderveld によるSM効果の説明。

試料が加熱され、M相が母相に戻ると同時に、もともとM晶の配向のみに関与していた歪は消失し、形状も元に戻る、というのである。

Arbuzova と Khandros<sup>(40)</sup> は、Cu-Al-Ni 合金でSM効果とゴム弾性を見出し、次のように説明した。彼等はまず、変形を弾性的部分と塑性的部分とに分けた。弾性的部分は、ゴム弾性に相当し、SIMによるものである。残留する塑性的部分は、M変態のヒステレシスが大きい程大きい、迂りとか双晶変形によらず、塑性変形による試料のデimeンジョンの変化が試料の結晶構造の変化と結びつくような何か全く別の機構によるものと考えた。そして鋼のように加熱により分解 (disintegration) が生ずるようなことのない限り、この塑性的部分は、逆変態により消失する、というものである。

大塚、清水<sup>(39)</sup>、後に Wayman、清水<sup>(47)</sup> がまとめたSM効果の解釈は、かなり首尾よくSM効果の起因を説明するものであったが、Fe合金等に観察される部分的SM効果を除外しており、SM効果の全体像を統一的に解釈するものではない。

さて、当初大塚、清水は先に挙げた de Lange の説を批判し、de Lange らの説は、部分的に変態した試料については説明し得るが、完全に変態した試料におけるSM効果は説明できない。ところがSM効果は、大塚、清水の実験では、完全にM変態したCu-Al-Ni合金において顕著に観察されている。そこで、以上に代る仮説として、当時までSM効果が見い出されていた合金の持つ共通項から、

(I)結晶構造が規則格子であること、(II)もし、規則性を無視すると、母相はbccであり、M相はhcpであること、(III)格子不変歪が双晶であること、(IV)変態が熱弾性型であること、をSM効果の



生ずる条件とした。

de Lange ら<sup>(33)</sup>、Arbuzova ら<sup>(40)</sup>の考え方の発展として、マルテンサイトの変形モードが問題であるとし、迂り変形が進行しない形で塑性変形が進行するための条件或いは要因として、母相とM相の境界の動き易さ (mobile property)、整合性 (coherency) を挙げ、特に、格子不変歪が双晶の場合は、マルテンサイト変態の現象論的解釈からも首尾よくSM効果を説明できるとした。

その後、Wayman、清水<sup>(47)</sup>は、SMに関する総合報告の中で、先述の(II)を取り下げ、更に大塚<sup>(53)</sup>は(III)については、双晶及び積層欠陥と訂正した。

彼等のこの主張は、 $\beta$ -黄銅型合金の、熱弾性型変態をする合金には極めてよく当てはまるものではあるが、(I)について言えば、規則格子を組まないIn-Tl合金のSM効果については説明できないこと、同じく規則格子と関係のないFe合金や、Ti、Zr、Co等に見られる部分的SM効果を包括したものでない。また、Wayman、清水の前掲の論文<sup>(47)</sup>では、2-1で述べた、西山のFe-30Ni合金のマルテンサイト変態の際の「結晶方位の記憶効果」の事実を完全なものとして認めていない。すなわち、彼等は完全な形状記憶効果だけを取り上げ、完全に戻るための条件だけを研究の対象とした。

以上に対し、永沢は<sup>(46)</sup>、永沢の実験結果、また著者らの18-8ステンレス鋼の結果<sup>(43)</sup>から、部分的SM効果を除外する理由のないこと\*、SM効果は、完全であれ、部分的であれ、形状が戻る部分について言えば、変形が“martensitic”に進行することに起因し、従って原理的には全てのマルテンサイト合金(純金属も含め)にSM効果は期待できる、とした。

われわれは18-8ステンレス鋼においてSM効果を見出し、このSM効果は部分的ではあるが、やはり本質においてマルテンサイト変態に伴う必然的な結果であり、部分的である理由は、変形モード、或いは生じるM相の違いによるのではないかと指摘した<sup>(44)</sup>。

以上と前後して中西らはAuCd合金、AuCuZn合金等の擬弾性挙動の研究から、いわゆる「強弾性」を示すヒステリシスループの消失をもって、SM効果と定義づけた<sup>(49)</sup>。中西らの一連の研究と考察はChang及びReadのAuCd合金に関する先駆的研究<sup>(35)</sup>、或いは先述のArbuzova及びKhandrosの研究において見いだされた、様々な「擬弾性」的性質の統一的把握を行なう上で極めて重要な指摘を含んでいるが、巨視的変形挙動の現象と、M相の結晶構造、或いは内部欠陥との関連はまだ充分よく説明されていないきらいがある。またこの説明によるSM効果の解釈は、マルテンサイト合金一般に見られる部分的SM効果をも含めたSM効果を説明するというよりも、むしろAuCdに代表される $\beta$ -黄銅型合金におけるSM効果の説明に終わっていると考えられる。

\*形状の回復が完全であるか不完全であるかを合金の種類から全て説明できるものではないことが当時でも判明していた。すなわち、 $\beta$ -黄銅型合金でも、試料に加えられた変形が大きければ、SM効果は、減ずるか、或いは消失したからである。

Wasilewski<sup>(48)</sup> は擬弾性 (supereplasticity) の解釈として次のような一つの仮説を立てた。

それは、マルテンサイト結晶が変形される際、応力を緩和するに不都合な方位のM晶は応力により一度母相に逆変態し、しかる後に都合のよい (favourable) 方位のM晶に変態する。即ち、 $M_I$  (焼入れにより生じた unfavourably oriented crystals)  $\rightarrow \beta'$  (応力により“逆変態”した  $\beta$  相)  $\rightarrow M''$  (応力により  $\beta'$  より生じた favourably oriented crystals) という図式が成り立つ、というものである。 $\beta' \rightarrow M''$  は試験温度  $T$  が  $T < M_f$  なので、直ちに起こるといふ。そして、AuCd や In-Tl に見られる外見上の双晶境界移動は上記の  $M_I \rightarrow \beta_1 \rightarrow M''$  の出現に他ならないとした。SM効果もまた本質的には、上の機構で変形が進行し、逆変態の際に、 $M'' \rightarrow \beta$  が生じ形状回復が生じるとした。

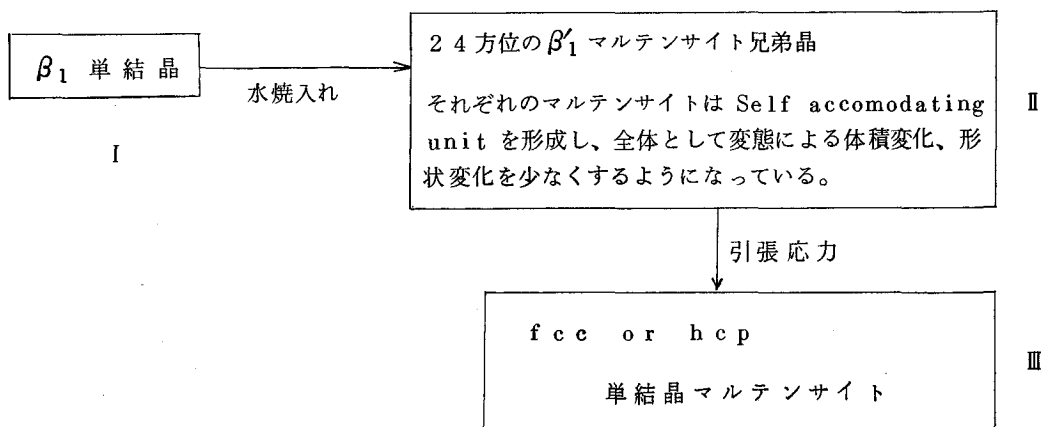
以上の考えは、 $\beta'$  の形成が実験的に確認されていないこと、 $M_I \rightarrow M''$  において、 $\beta'$  を経ねばならない必然性は特に見当らないこと等から、全面的に肯定できるものではないが、この考え方の基本的部分即ち  $M_I \rightarrow M''$  という過程は、重要な指摘である。これはその後次に述べるように、Tas, Delaey らのグループに引き継がれた<sup>(54)</sup>。

Tas らは Cu-Al 合金における実験結果から、変態及び変形が第 4-2 図のように進行すると考えた。

そして、I  $\rightarrow$  III へは直接には進行しない、何故なら、bcc  $\rightarrow$  fcc or hcp は通常不変面を持ち得ないからである、とした。

SM効果は、M相の塑性変形が II  $\rightarrow$  III への過程を経て進行し (塑性変形が迂りによらないので)、逆変態により  $M'' \rightarrow$  母相 ( $\beta_1$ ) に戻る時、この変形は消失する、とした。

Tas らは、以上の  $\beta$ -黄銅型合金の SM効果の説明から更に、SM効果、擬弾性、変態塑性 (transformation plasticity) を関連させて、一つの統一的解釈を下している<sup>(55)</sup>。



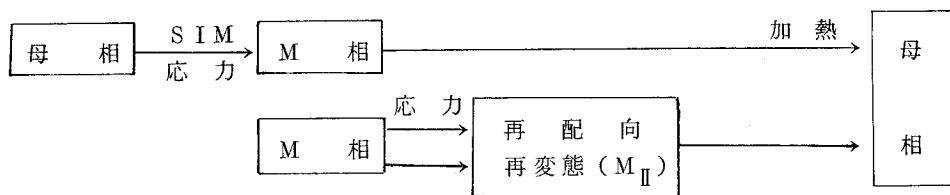
第 4-2 図 Cu-Al マルテンサイトの変態、変形の機構  
Tas ら<sup>(54)</sup>による。

彼等は superelasticity, ferroelasticity, ゴム弾性或いは、stress-induced pseudoelasticity と呼ばれる “high reversible strains” は “elastic shape memory” と呼ばれるべきものである、としている。この “elastic shape memory” も通常の SM も変形が SIM (stress-induced martensite : 応力誘起マルテンサイト) か又は既にある M 晶が、再配列或いは “再変態” を引き起こすことを必要とする点で一致している、としている。

SM と、変態塑性 (TP) は同じ現象の異なった表現であるという。TP とは Hornbogen 及び Wasserman<sup>(56)</sup> により名付けられたもので、マルテンサイト変態の加熱・冷却のサイクルの間、小さな一定応力 (例えば Cu-Zn 合金では  $\pm 5 \text{ kg/mm}^2$ ) をかけておくと、応力の方向に小さな残留塑性歪が残ることをさす。サイクル毎の塑性変形は一定で、結局総計では大きな変形をもたらす、Fe-Ni 合金等でのいわゆる超塑性をもたらすものである。

一方 SM は、応力を除いた状態で加熱し、変態により変形が消失するのであるが、TP が抑制されれば SM は完全になり、TP による残留歪が大きければ SM はそれだけ不完全になる、としている。前者の例が、 $\beta$ -黄銅型合金であり後者の例が Fe-Ni、18-8 ステンレス鋼等の Fe 基合金、或いは Co, Zr, Ti 等の純金属の例であろう、としている。

Tas, Delaey らの見解に著者の見解を加えて図式化すると、SM の生ずるプロセスは、



第4-3図 SM効果の概念図

ということになる。

以上のモデルは、これまでの種々のモデルの一応の集大成であり、部分的 SM 効果をも含めて統一的に解釈を加え得ている点で重要な指摘と言わねばならない。

以上の様に SM の起因についての解釈は、橋口<sup>(34)</sup>、de Lange<sup>(33)</sup> らによる初期の「SIM による変形の逆変態による解消」のモデルから更に、マルテンサイト相の変形モードの考察へと進み、部分的 SM 効果をも含めて、巨視的には一応まとまった解釈が出来つつある状態にあると言えよう。

しかしなお、上述の Tas, Delaey らのモデルにおいても、マルテンサイトの変形モードとして重要な、双晶の成長、積層欠陥の形成による変形等の考察が欠けており、また、変形・加熱・変形回復のプロセスにおける結晶学的組織 (microstructural) 的説明は、依然として残されたままである。

以上の様な historical approach から、OSM について、

- (1) M 相 (或いは母相) の変形モードの研究、変形による境界の移動、格子欠陥の挙動、をそれぞれ

れの合金においてひとつひとつ明らかにしてゆくこと、

(2) 変形→変形回復の過程を直接観察し、SMに伴う、結晶構造の変化、格子欠陥の挙動を直接見出すこと、

が今後に残された大きな課題であると言えよう。

以下の章において、著者は、

Ni-Al-Co 及び Ni-Al  $\beta_1$  相合金で得られた事実をもとに、SMとこれらの合金の変形挙動との関連を明らかにし、また、18-8 ステンレス鋼及び Fe-Mn 合金の SMを示す中で、SMと格子欠陥、特に積層欠陥の役割について、得られた結果を示し、上記、(1)、(2)の課題についてより明確にしたいと考えている。

なお、前記 Tas, Delaey らの報告<sup>(55)</sup>の中で述べられている Two way shape memory については、本質的には、著者らの得た RSM効果<sup>(50)</sup>と関連する問題であるので、それについては、RSM効果を扱う他の章(第9章)で詳しく論ずることとする。

# 第5章 Ni-Al $\beta_1$ 相合金に於ける形状記憶効果と変形挙動-1

## 63.8Ni-1Co-Al (合金A) マルテンサイトについて

### 第1節 緒 言

本章ではすでに第2章で述べた二種の Ni-Al  $\beta_1$  相合金のうち、合金A (63.8 Ni-1 Co-Al) の形状記憶効果とマルテンサイト晶の変形挙動について述べる。マルテンサイト晶の変形による組織変化、構造変化の光学顕微鏡および電子顕微鏡観察の結果を述べ、マルテンサイトの変形モードと形状記憶効果との関連について述べる。またこの合金の形状記憶効果の特異性、即ち形状記憶効果が母相  $\beta_1$  相への逆変態によって生ずるのでないことを示し、その考察を述べる。

### 第2節 実験方法

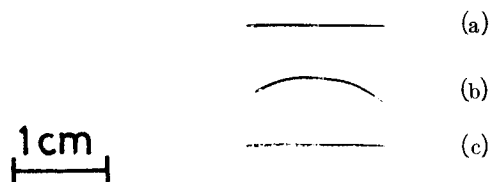
合金の作製法はすでに第2章で述べたので、ここでは繰返さない。

形状記憶効果の観察は、厚さ約 0.3 mm の薄板を用いた。3 mm × 20 mm × 0.3 mm の板を石英管中にアルゴン封入し、1250℃ × 1時間の熱処理後、氷水焼入れし、完全にマルテンサイト変態させた。この板を室温で曲げ加工し、加熱による形状の変化を観察した。また、形状記憶効果の際の表面組織観察のため、約 3 mm × 3 mm × 6 mm 程度の大きさを持つ母相の単結晶(方位不明)を用いた。マルテンサイトの変形挙動の観察もまた、これと同様な母相の単結晶試料を用い、室温から約 300℃までの各温度で圧縮試験を行ない、同時に光学顕微鏡で表面組織の変化を観察した。また、マルテンサイト晶の変形組織を観察するため、約 0.3% の厚さに切り出した板を上記方法で熱処理後、室温で約 5~10% 圧延加工を施し、ジェット法で電解研磨後、HU-11B 電子顕微鏡で観察を行った。

### 第3節 実験結果

#### (1) 形状記憶効果

第5-1図は、63.8 Ni-1 Co-Al マルテンサイトの形状記憶効果を示す写真である。試料は初め 1250℃ から氷水焼入れし、室温において試料全面にわたりマルテンサイトとなっている(5-1(a))。この試料を室温で注意深く曲げる(5-1(b))。これをシリコン油浴中、280℃迄加熱し、5分間浸漬した後、取り出し、室温で得たのが5-1(c)の写真である。試料の形状は完全に元の5-1(a)と同じであり、形状記憶効果が出現したことが分かる。形状記憶温度( $T_{SM}$ としておこう)の測定は、シリコン油浴の温度を徐々に上昇しながら、100℃、200℃、250℃、270℃と順次(曲げ加工を加えた)試料を浸し、形状の変化(回復)が生じた温度を測定することによって行なった。その結果、本合金の  $T_{SM}$  温度付近の油浴中で試料を曲げ、応力をはずすと、すぐに試



第5-1図：63.8Ni-1Co-1Al マルテンサイトの形状記憶効果。

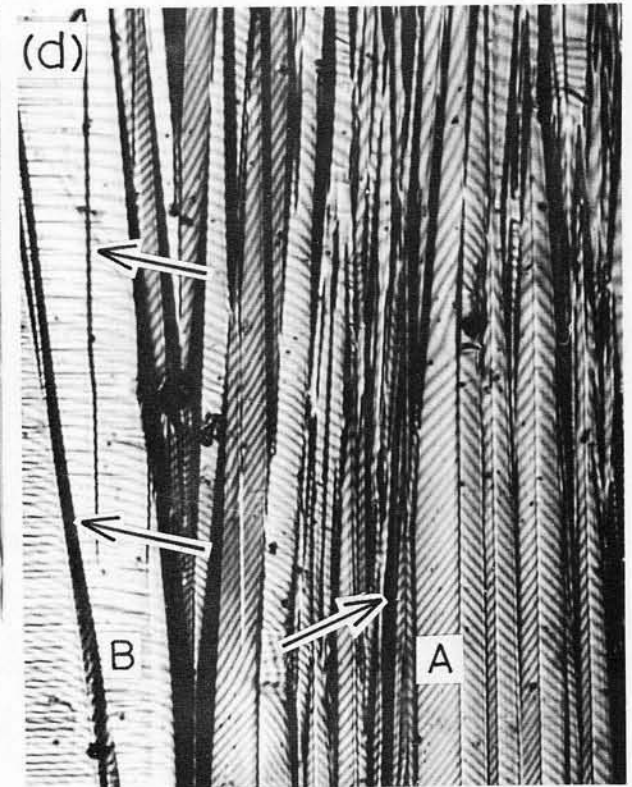
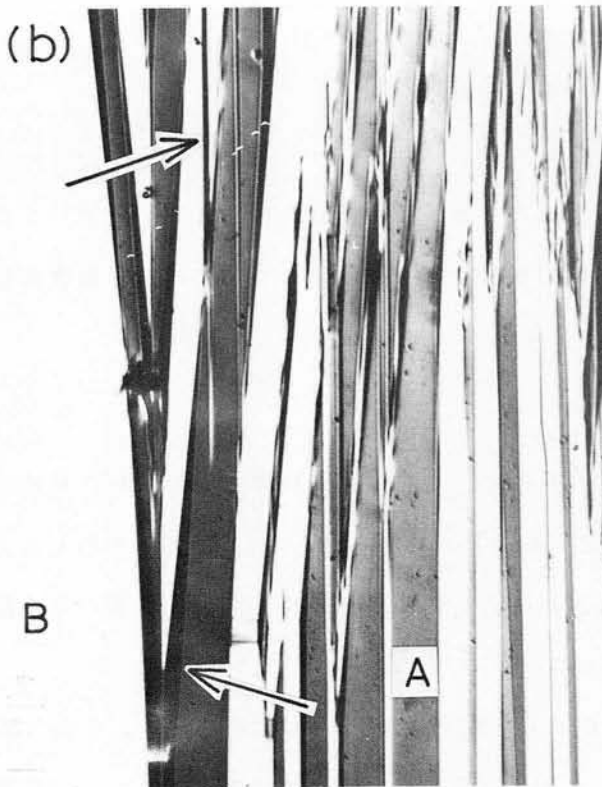
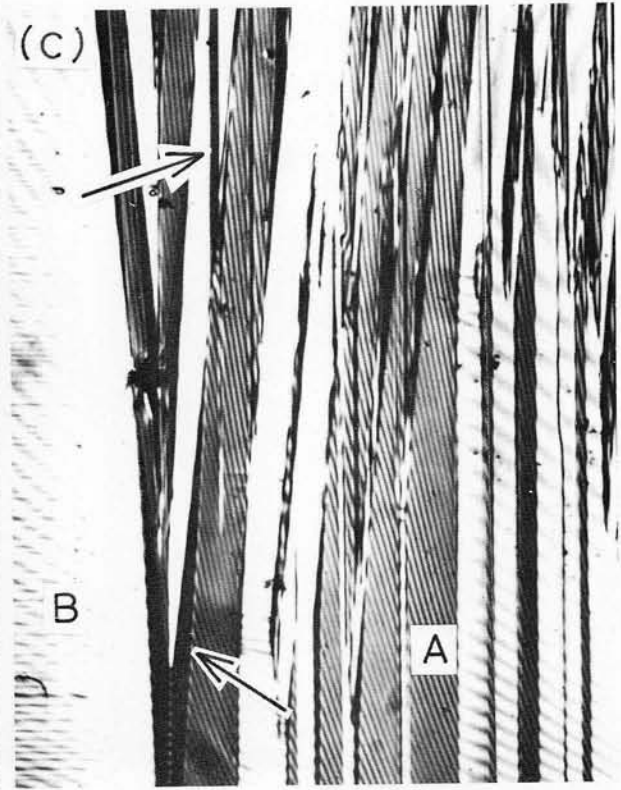
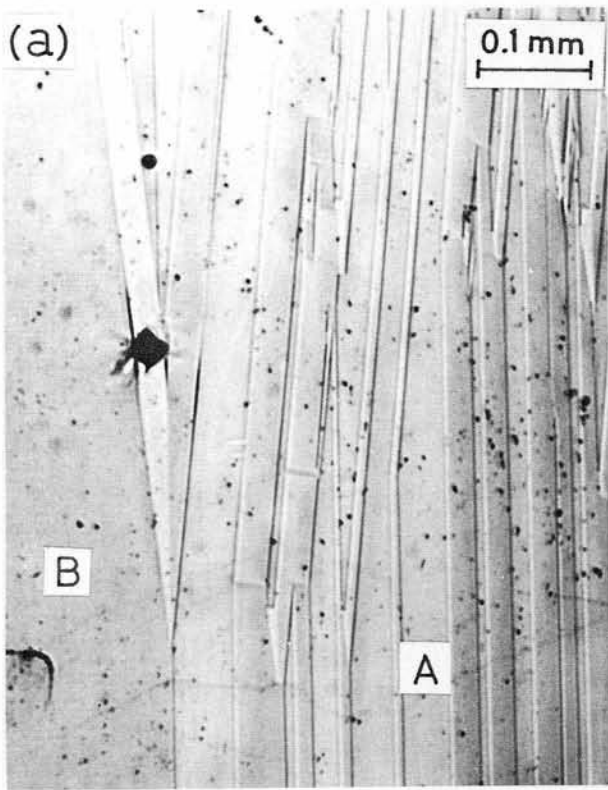
料の形状が戻る、いわゆる超（ゴム）弾性<sup>\*</sup>も見い出された。

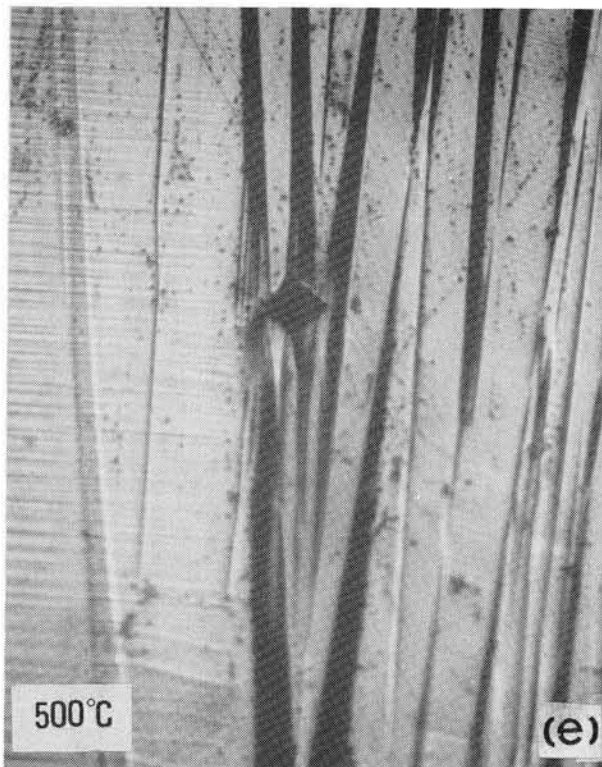
第5-2図は、本合金の形状記憶の各段階における試料表面の光学顕微鏡写真である。2-(a)は、急冷直後の試料表面を軽くエメリー紙で研磨後、電解研磨したものである。マルテンサイト変態による表面起伏は従って消えているが代りに電解研磨によりマルテンサイトの兄弟晶の境界が腐食されている。◆印は目印用のビッカース圧痕である。2-(b)は試料を室温で3.3%圧縮変形した後の表面組織である。圧縮変形の結果、矢印のところに見られるように新しい表面起伏が生じているのが分かる。詳細に観察すると、三種類の表面起伏が存在する。即ち、(i) as-quench の試料に存在した thermal martensite の境界に沿って更にマルテンサイト晶が盛り上るように形成される、(ii) as-quench の試料には存在しなかった新しい境界が形成される、(iii) as-quench のマルテンサイト結晶内部にかすかに観察されたすじ(→→で示される個所)がより一層明らかになり、盛り上る、というものである。

2-(c)図は2-(b)と同一視野を水銀ランプ( $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ )を光源として撮影した干渉顕微鏡写真であり、表面起伏がより一層明確に観察される。

2-(d)図は、試料を280℃のシリコン油浴中に5分間浸け取り出し、室温で、上の図の同一視野を観察した結果である。試料を280℃に加熱した結果、圧縮歪3.3%は完全に回復したことが判明した。即ち、形状記憶効果の実現した。2-(d)図もまた水銀ランプによる干渉写真であるが、元の境界を基本的に保持しつつ2-(b)、また2-(a)とも異なる複雑な様相を呈している。2-(d)は高温で観察をしていないため、冷却途中での変化を同時に観察しているということも考えられるが、本合金の形状記憶効果においては、変形(歪)の回復は、変形の際と全く逆の道を通るのではなく、別の道すじを通りつつも、全体としては変形(歪)が回復することを示している。2-(e)図は、2-(d)の撮影後、500℃に加熱しその温度で2-(d)と同一視野を観察した結果である。表面組織は変化せず、第2章ですでに示したように、母相に逆変態していないことがここでも分かる。2-(e)の観察結果から、2-(d)図は形状回復時の表面組織を基本的には保持していると推察できる。ところで、(a)~(e)に示されたように、ビッカース圧痕は、3.3%の圧縮歪が回復された後も全く変化がないことが分かる。これは、ビッカース圧子による変形が非常に大きなものであり、迂り等の不可

\*注：擬弾性挙動を記述する術語は研究者によりまちまちであるが、ここでは一応中西<sup>(49)</sup>の定義により記述する。





第5-2図(a)~(d): 63.8Ni-1Co-Al マルテンサイトの形状記憶効果に伴う試料表面組織の変化(説明は本文)。

(e),(d)の撮影後500°Cに加熱し500°Cで撮影。(d)と比較し変化がないことに注意。

逆過程を含む塑性変形が進行した結果、形状記憶が消失したと見做せる。

## (2) 変形挙動

この項では、圧縮試験および圧縮変形途中の試料表面の光学顕微鏡観察の結果について述べ、次に加工によるマルテンサイト晶の構造および内部組織(格子欠陥)の変化についての電子顕微鏡観察の結果を述べる。

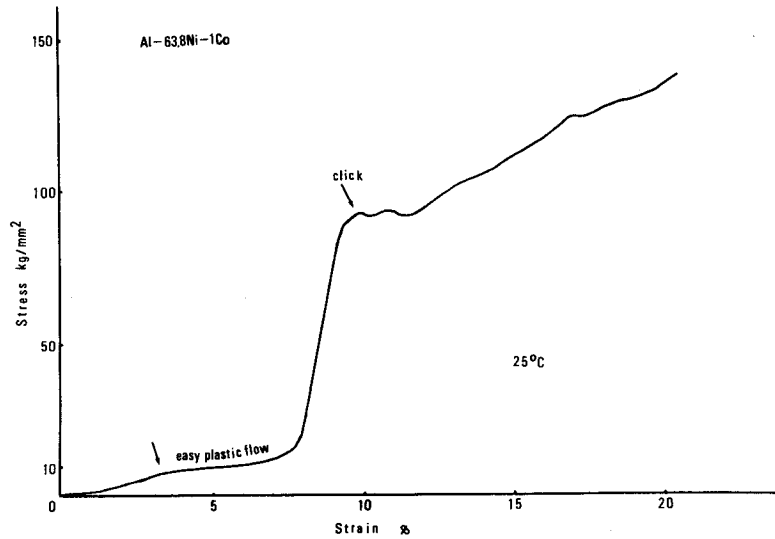
### (2)-(a) 圧縮試験

試料は約 $3 \times 3 \times 6 \sim 5 \times 5 \times 7$  mm程度の大きさの角柱で、母相に結晶粒界を持たない“単結晶”を用いた。Ms(As)点が高温のため、方位は測定することができなかった。また切り出した元の母相の圧縮軸の結晶方位は単一ではないので、焼入れにより得られたマルテンサイト晶の兄弟晶の配向、方位もそれぞれの試料ごとに異なっている。

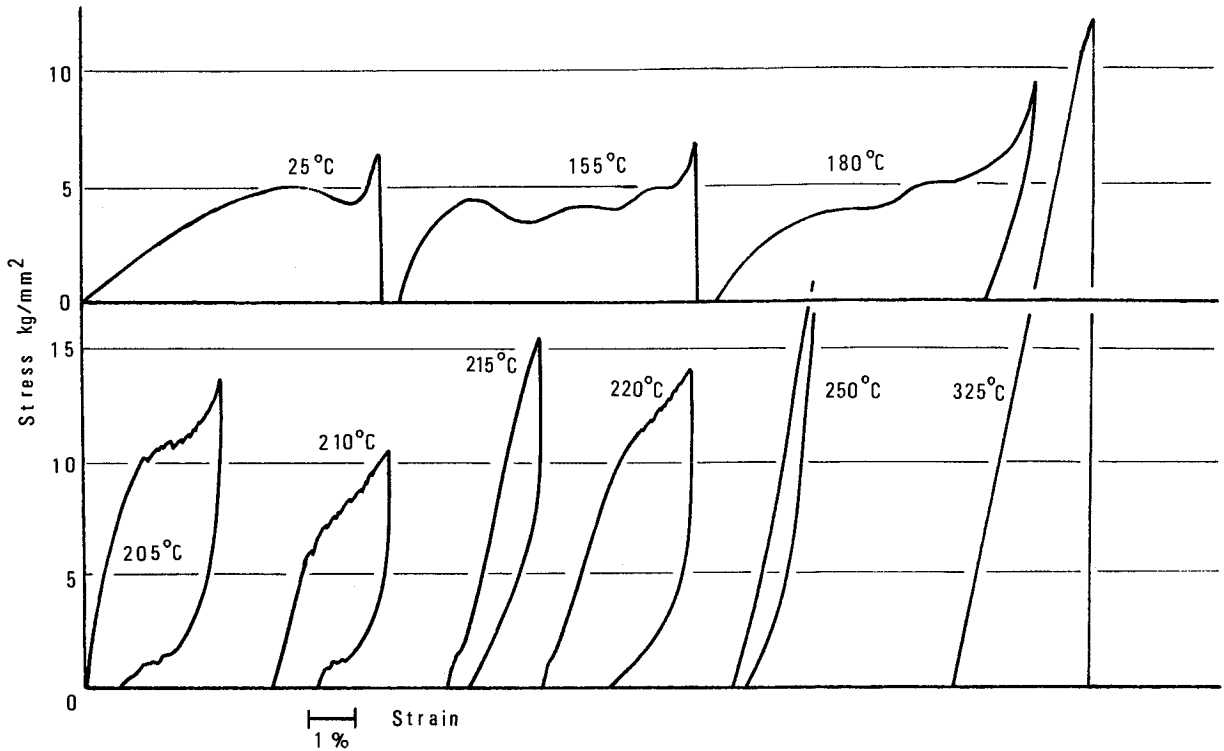
これらの試料を石英管にアルゴン封入し、1250×1時間の焼鈍後、氷水焼入れし、全面マルテンサイトの状態とした。圧縮試験は、島津オートグラフを用い、圧縮速度 $0.1 \text{ mm/min}$ とし、室温~350°Cの温度で変形した。温度測定は、AC熱電対を試料表面に点溶接し行なった。

第5-3図は、室温圧縮の典型的な応力-歪曲線図である。 $\beta$ -黄銅型合金マルテンサイトに典型的な応力-歪曲線図を呈する。 $10 \text{ kg/mm}^2$ 程度の極めて低い応力で最初の降伏が生じ、比較的長い「容易塑性流動領域」(easy plastic flow region)を示した後、曲線は急に立ち上り、





第5-3図：63.8 Ni -1 Co -Al (合金A) マルテンサイト (母相で単結晶と見做せる試料) の室温 (25°C) における応力-歪曲線図。



第5-4図：合金Aのマルテンサイトの種々の温度における応力-歪曲線図 (試料は方位不明の複数の母相の単結晶試料である)。

90~100 kg/mm<sup>2</sup> のところで第二段の降伏が生じる。第二段の降伏を過ぎると、click が聞こえる。この間の圧縮歪は 20% を越え、破壊歪は、時には 30% を越える。このように Ni-Al-Co  $\beta_1$  マルテンサイトは通常の金属間化合物では見られない ductility を示すが、これは単結晶の場合であり、母相の結晶粒界が存在すると、第二段の降伏に致る前に粒界破断により破壊を生じる

ことが多い。

次に、本合金のマルテンサイト晶の応力-歪曲線の温度依存性について示す。

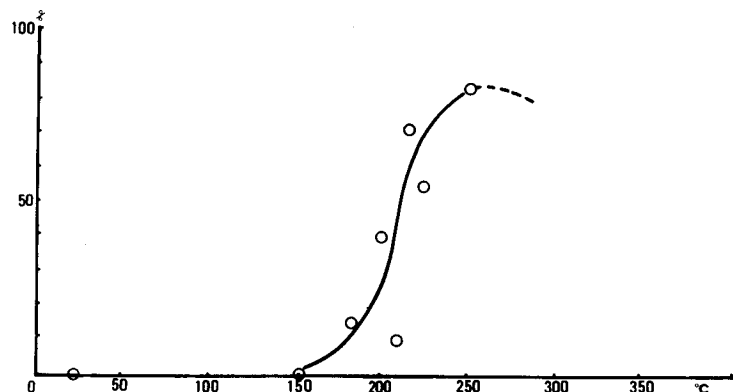
第5-4図は各温度での負荷時および除荷時の応力-歪線図を示す。

室温から180℃以下では変形挙動は本質的には変化がない。25℃、155℃では応力をはずすと歪は全く回復しない。180℃を越えるとわずかに除荷時に歪の回復が見られる。200℃を越えると第一段の降伏は急激に消失し、セレーションを伴った「第二段」の降伏が極めて低い応力で始まる。この応力はしかし、温度に依存する一方、圧縮軸方位にも依存するであろうから、5-4図から直ちに応力の温度依存性の定量化を決定することはできない。200℃以上の歪回復の現象は、ゴム弾性の存在を示しているものと考えられる。250℃を越えると、合金は急激に硬くなり始める。300℃を越えると更に硬化するが、これは試料を試験温度に各1時間保持後、圧縮試験を行なっている関係で、300℃以上では、第3章ですでに述べたように、ベイナイト変態による分解のため硬化したものと考えられる。従って300℃以上では、マルテンサイト晶それ自体の変形試験はできないことになる。

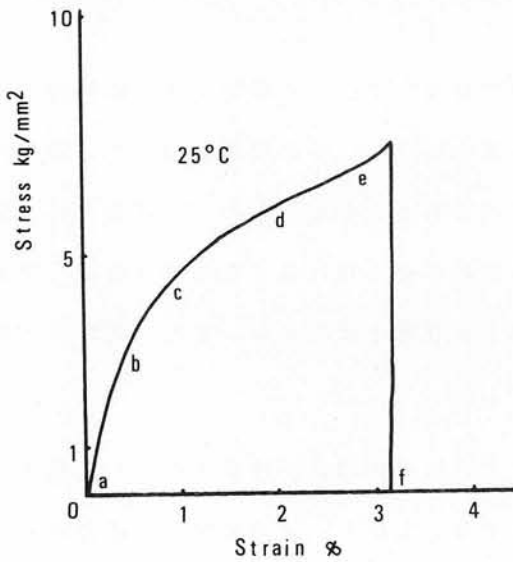
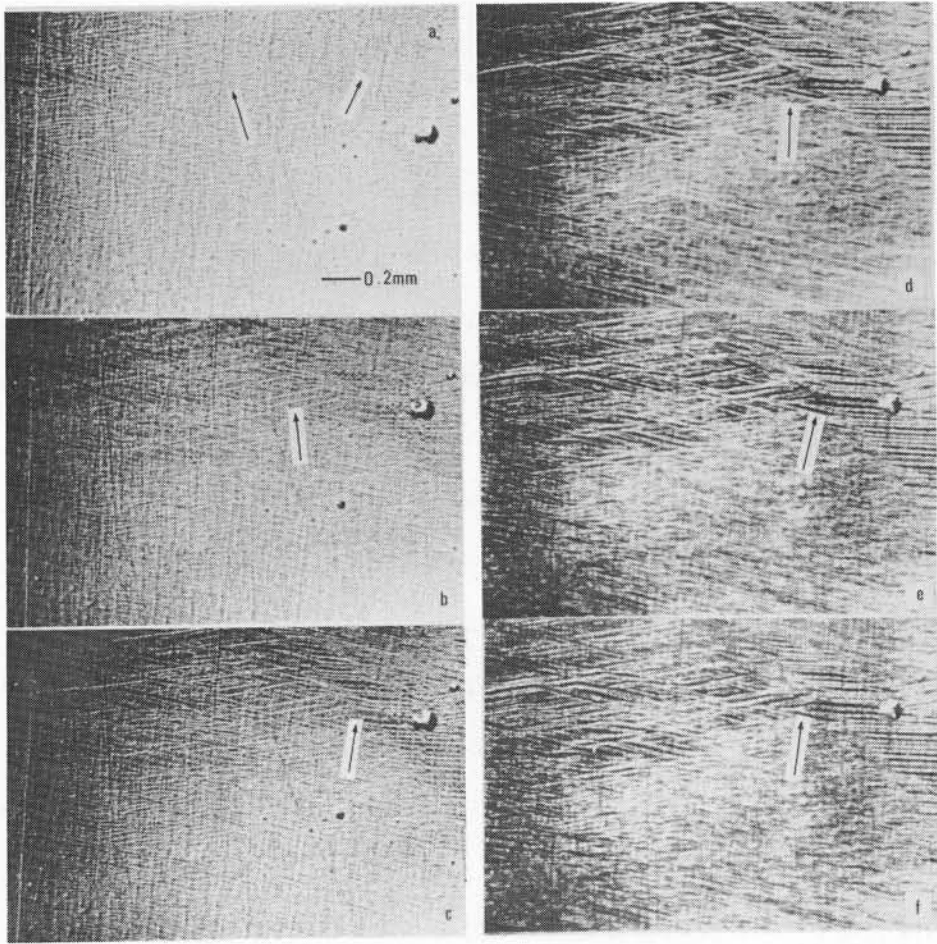
なお、当初280℃の油浴中で、試料をピンセットではさみ、曲げ変形を加えゴム弾性の有無を確かめ、存在を確認した<sup>(11)</sup>。そこでゴム弾性温度を280℃以上としたが、圧縮試験による定量的試験の結果は、この温度は、約200℃以上であることが確認された。

ところで、ゴム弾性を示す温度でも、除荷後はなおも歪は残る。第5-5図に、各試験温度における除荷時の歪回復量(%)を示す。この残留歪は、 $T_{SM} = 280℃$ に試料を加熱するとほぼ完全に回復する(ほぼ、というのはマイクロメーターの誤差の範囲内では完全であると言う意味である)。従って形状記憶効果とゴム弾性は、本合金では互いに重なり合いながら出現するが、別の現象であると考えられる。どちらも、マルテンサイト晶の変形によるものであることは第2章のマルテンサイト変態の特徴と比較すると明らかである。

ところで5-3図の曲線において変形が第一段降伏を越え、easy plastic flow region 以内であれば、加熱により歪は殆んど完全に回復するが、easy plastic flow region を越え、



第5-5図：擬弾性による歪回復量(%)の変形温度依存性。



第5-6図：合金Aのマルテンサイトの室温における変形による表面組織の変化。(a)圧縮前、矢印の個所を以降注意。

(b) - (f)は(g)の応力-歪曲線の各点に対応する表面組織。

第二段降伏を越え20%歪程度にまで達すると、回復は全く見られなかった。これは、形状記憶効果がマルテンサイト晶の変形モードに強く依存することを示していると言えよう。

(2)-(b) 光学顕微鏡による変形挙動の観察

第5-6(a)~(f)図は、25℃における圧縮変形の各段階に対応する光学顕微鏡写真である。5-6(g)に、応力-歪線図を示す。6(g)の(a)~(f)の個所で6(a)~(f)を撮影した。6(a)は変形前の組織であり、as-quenchの試料の表面を電解研磨したものである。今矢印の部分に注目すると、6(g)の応力-歪線図に従い、変形が(b), (c), (d), (e)と進むにつれ、thermal martensite (熱的マルテンサイト)の兄弟晶の境界が次第に盛り上り、新しい表面起伏が形成されるのが分かる。応力を除き、f点で撮影した表面組織は6(e)と殆んど全く変りがない。この盛り上りは、5-2図に示したものと基本的には変りがない。5-6(g)の残留歪約3%は $T_{SM} = 280^\circ\text{C}$ に加熱することにより回復した。

第5-7図は、155℃での圧縮試験における応力-歪線図とそれに対応する表面組織の光学顕微鏡写真である。方位にもよるのであろうが、室温に比べやや大きな歪まで easy plastic flow region が続く。7(a)~(f)と応力-歪線図7(g)は、5-6図と同様の対応関係にある。応力がc、dと上昇するにつれ、矢印の部分の表面起伏が増加してくるのが分かる。(e)の部分に来ると、結晶は大きく彎曲し、以後は写真撮影が不可能となった。除荷後、方向を適当に修正し、撮影したのが、7(f)である。表面起伏は更に増加し、大きく盛り上った部分は影となっているのが分かる。

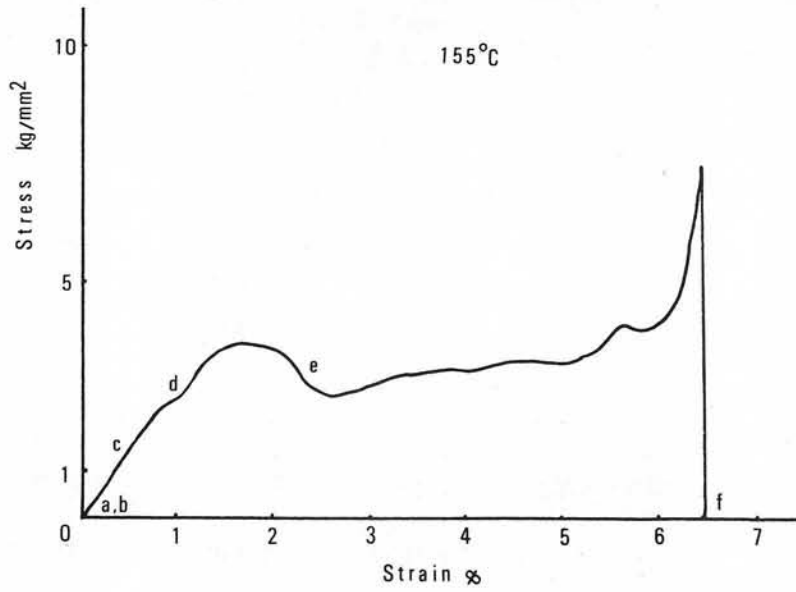
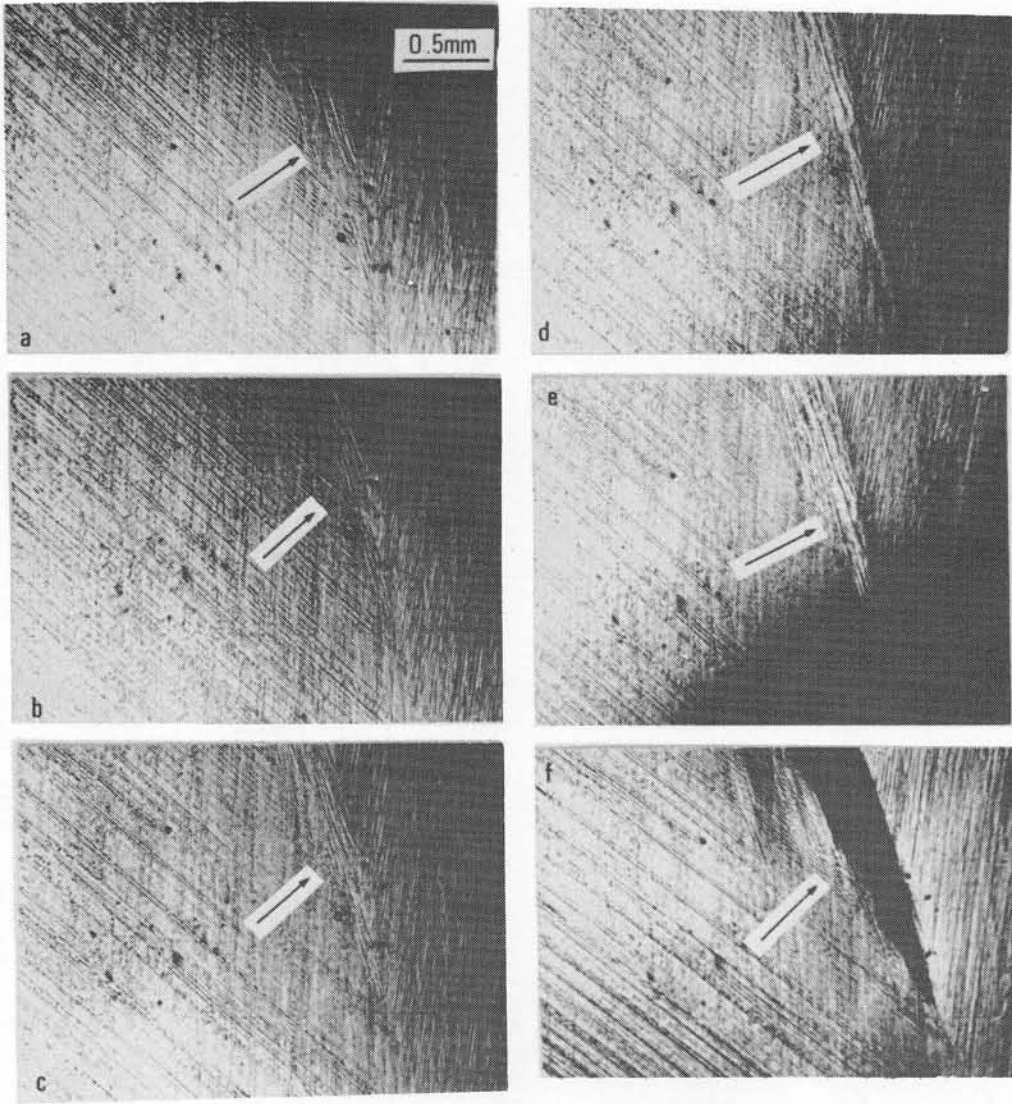
この場合も除荷後に残留歪が6.5%あったが、 $T_{SM} = 280^\circ\text{C}$ に加熱すると歪は完全に回復した。

第5-8図は、超(ゴム)弾性挙動を示す温度域210℃での応力-歪線図8(h)とそれに対応する表面組織の観察結果を示す。

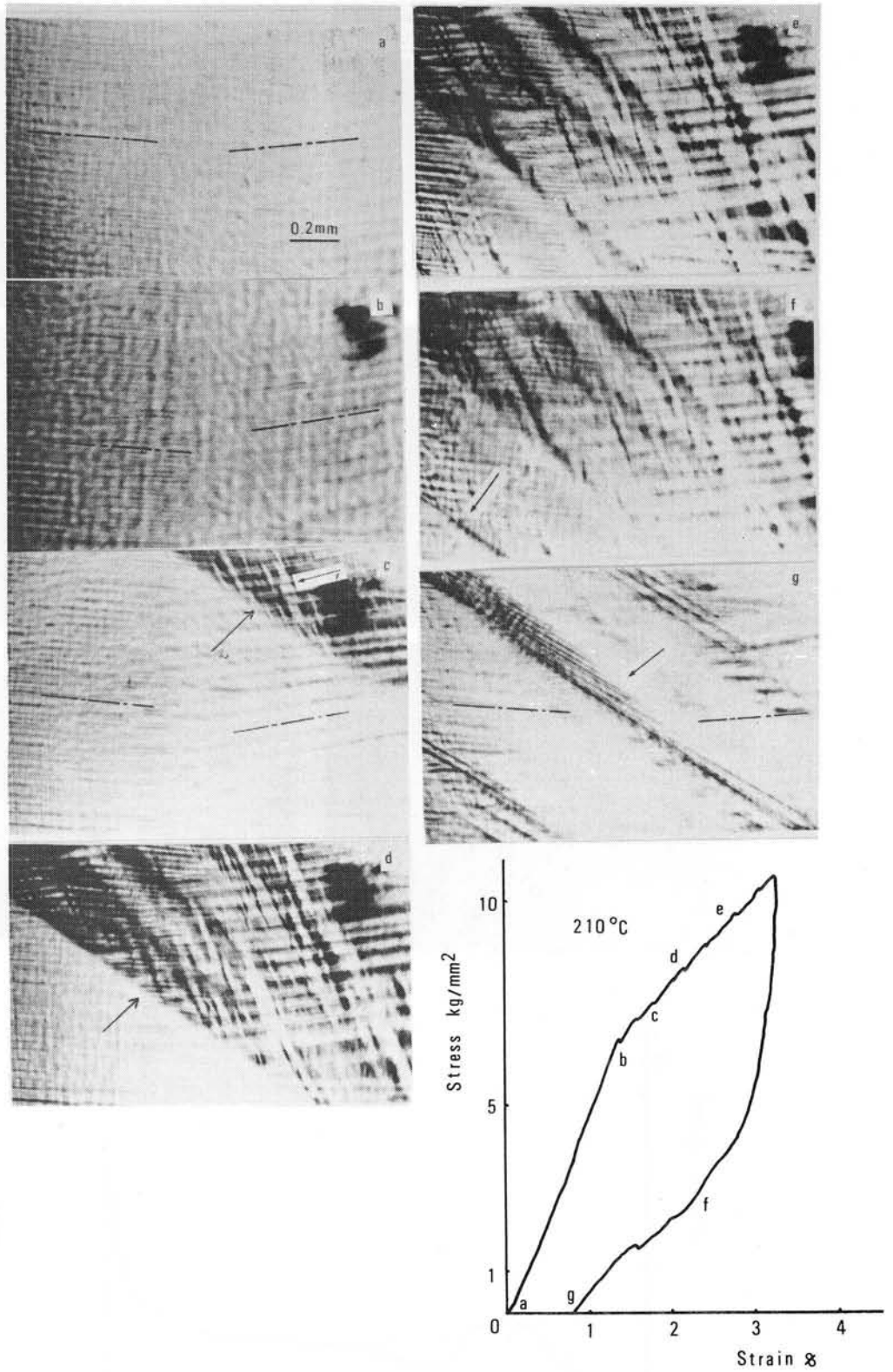
8(a)は変形前の表面組織である。あまり明瞭ではないが、一点鎖線に平行に熱的マルテンサイトの兄弟晶の境界が観察される。b、cと変形が進むにつれ、この境界に沿って、新たな表面起伏が生ずるのが分かる。(c)ではそれ以外に矢印1で示されるような「しわ」が観察され、矢印2の部分には、変形が進むに従って図左下側へ移動する境界があらわれる(これを今仮に「変形フロント」と呼ぶ)。d、eではこの境界は更に左に移動し、視野をはずれる。また、同時に、熱的マルテンサイト兄弟晶に沿う表面起伏もより高さを増す。

最高点から除荷をすると共に、負荷時と逆の方向に表面起伏が移動する。「変形フロント」も、「しわ」も、それぞれ変形前の状態に戻ろうとする。しかし、g点で完全に応力ゼロの状態になっても、「変形フロント」に沿って矢印で示すような細い「すじ」が残る。しかし一方、熱的マルテンサイト兄弟晶に沿った表面起伏は、ほぼ完全に回復している。徐荷後も応力-歪線図に見られる様に残留歪が存在するが、この残留歪も、 $T_{SM} = 280^\circ\text{C}$ に加熱すると回復した。光学顕微鏡組織を見る限り、この残留歪は、5-8(g)で見られる「すじ」に対応しているとも考えられる。この「すじ」が元の熱的マルテンサイト晶を横切っていることは注意しておく必要がある。

210℃での超(ゴム)弾性を受け持つ変形は、上の観察から、元のマルテンサイト晶の境界に沿う表面起伏を伴う変形と、それとは全く別の新しい「マルテンサイト」を作る変形の二種類で



第5-7図：同じく155°Cにおける変形による表面組織の変化。(a)-(f)は(g)の応力-歪曲線図の各点に対応する表面組織。



第 5 - 8 図 : 同じく 210°C における変形による表面組織の変化。

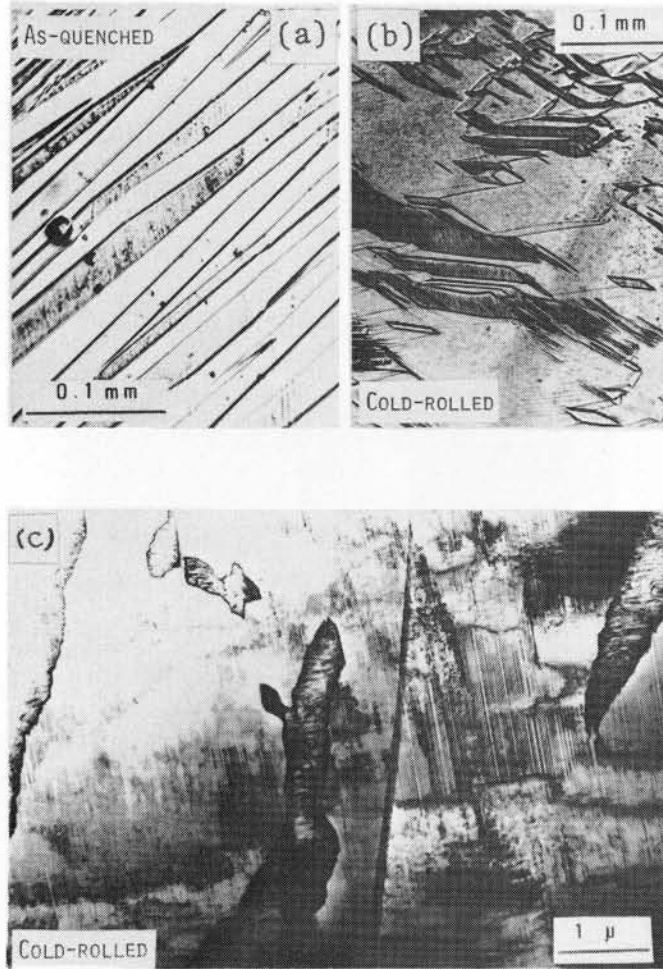
(a) - (g) は (h) の応力 - 歪曲線図の各点に対応する表面組織。



あり、この二つが、可逆的に同時に生じることに本合金の超（ゴム）弾性の特異性があるものと思われる。通常の超（ゴム）弾性は、マルテンサイト晶の変形ではなく、母相を  $M_s$  以上、 $M_d$  以下で変形した場合に現われる。マルテンサイト晶を変形した場合にこのような超（ゴム）弾性を生ずる例は中西ら<sup>(61)</sup>による Au-Cd 合金のマルテンサイト晶に見られる。

(3) マルテンサイト結晶の変形組織の電子顕微鏡観察

第 5-9 図(a)~(c)は、それぞれ急冷直後の本合金のマルテンサイトの光学顕微鏡写真(a)、室温で圧延加工後（約 10%）の光学顕微鏡写真(b)および、同じ加工後の透過電子顕微鏡写真(c)である。



第 5-9 図：圧延変形によるマルテンサイトの変形組織。

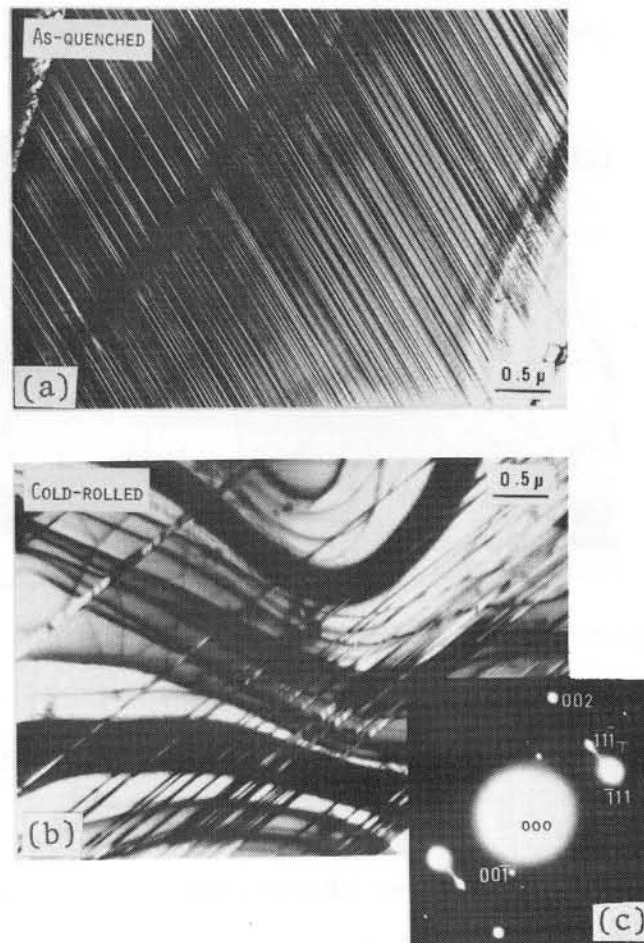
- (a) 焼入れマルテンサイトの光学顕微鏡写真。マルテンサイトとマルテンサイトの境界が直線的であることに注意。
- (b) 10% 圧延後、電解研磨した表面組織。M-M境界の一部は Zig-Zag 状になり、また一方の兄弟晶が巾広く成長していることに注意。
- (c) 同じく透過電顕写真。巾広いマルテンサイト晶の中に、別のマルテンサイト晶（兄弟晶）が孤立しているのがわかる。また M-M境界は Zig-Zag 状となっている。

5-9(a)は第2章で示したマルテンサイト組織と基本的には変わらない。9(b)図で特徴的なことは、9(a)と異なり、マルテンサイトの兄弟晶の配列、形状が極めて不規則なことであり、大きく広がったマルテンサイト晶の中に島状に取り残された小さな他の兄弟晶のマルテンサイト晶が存在するのがよく分かる。これは圧延変形により、兄弟晶の一方が他方を喰って成長したことを示している。9(c)は更にこのことを詳細に示している。即ち、巾広いマルテンサイト晶の中に閉じた境界を持つ小さな他の兄弟晶が存在しているのがよく分かる。マルテンサイト晶の兄弟晶の境界面はスムーズでなく、Zig-Zag 状であることがよく分かる。またマルテンサイト晶の中には多くの転位が見える。この転位は、圧延変形約10%という歪がマルテンサイト晶に塑性変形を起こさせていることを示すと言えよう。

5-9図は、上に見たように、63.8 Ni-1 Co-Al 合金のマルテンサイトを室温変形すると、マルテンサイトの兄弟晶の再配向(reorientation)が生ずることを示しているものと言えよう。

この結果は第4章で紹介したように、Delaey らのグループによる結果とよく一致する。

第5-10図(a)、(b)は、それぞれ本合金の as-quench のマルテンサイト晶の  $\{111\}_t$  内部双

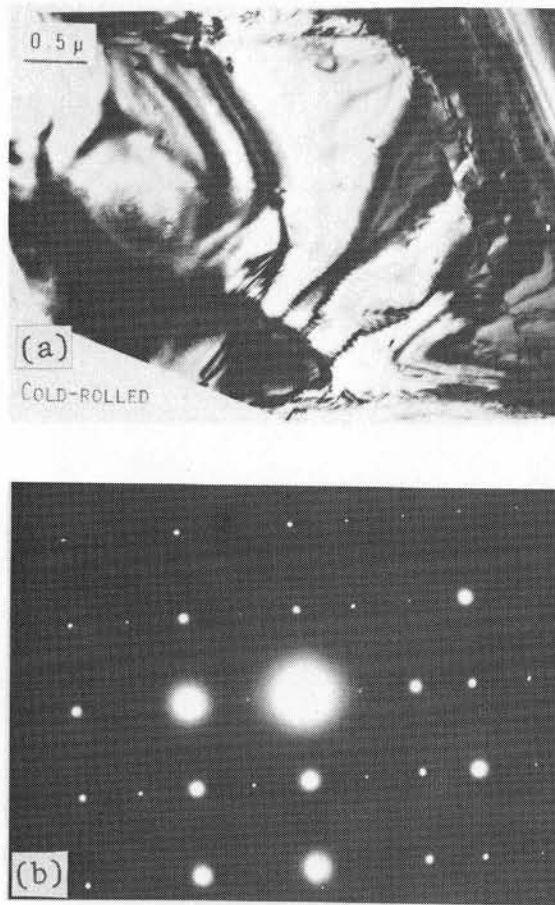


第5-10図：変形によるマルテンサイトの微細組織の変化。(a) 焼入れマルテンサイトの  $(111)_t$  双晶。

(b) 10%冷間圧延後の電顕写真。双晶の巾が(a)と比較し著しく大きくなっているのがわかる。

倍率、軸方位とも(a)と同一。(c)制限視野回折写真、 $(111)_t$  双晶を示す。 $(110) L1_0$  zone。



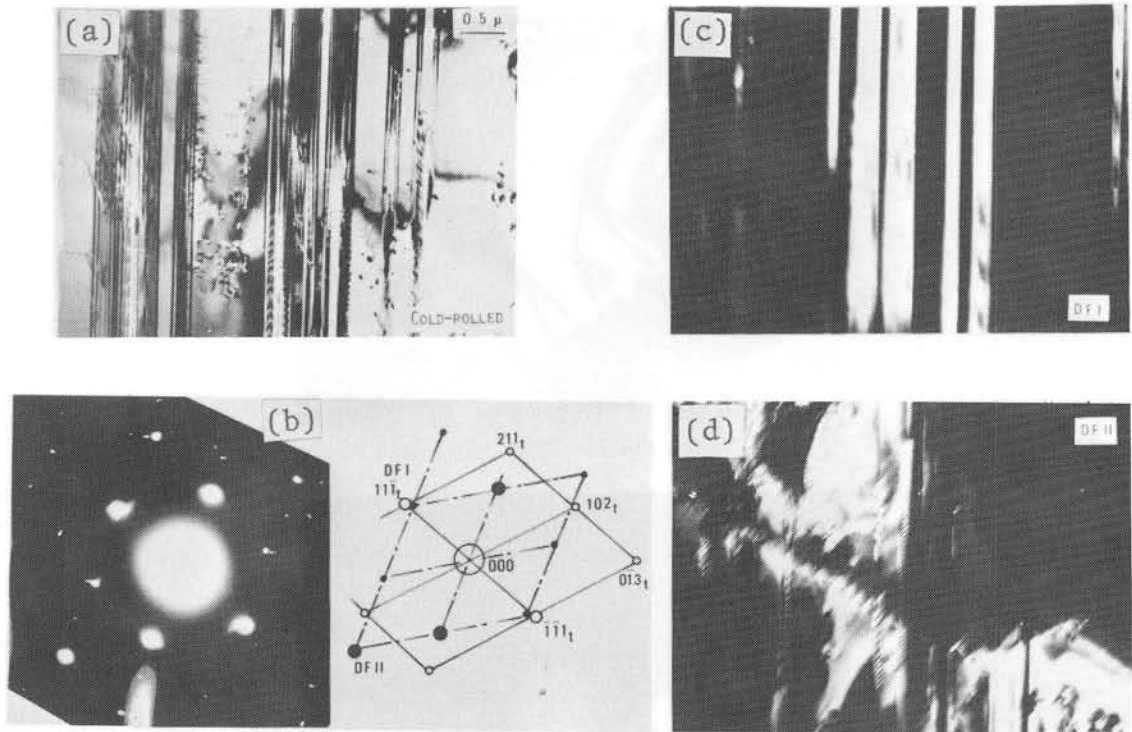


第5—11図：変形による2Hマルテンサイトの組織。

(a) 透過電顕写真、(b) 制限視野回折写真、2Hの底面からの反射を示す。

晶(a)および約10%圧延加工後の $\{111\}_t$ 内部双晶(b)の電子顕微鏡写真である。写真(a)、(b)は但し同一試料によるものではない。10(c)は(b)の制限視野回折写真であり、(b)が $\{111\}_t$ 内部双晶から成っていることを示している。10(a)と10(b)を一見して分かることは、相隣り合う双晶の巾が大きく異なることである。(a)は as-quench の試料の内部双晶の分布(密度)を典型的に示すものである。(a)と(b)とは拡大倍率は同一であるから、(b)の双晶の巾がいかに(a)と比較し大きいかがよく分かる。5-10図は、 $\{111\}_t$ 内部双晶は、変形により一方が他方を喰い(又は互いに喰い合い)その巾を拡げ成長することを示していると見てよい。これは、AuCd合金のマルテンサイト<sup>(10)</sup>又Cu-Al-Ni合金のマルテンサイト<sup>(57)</sup>の変形が、双晶境界の移動による事実と一致している。変形後の双晶境界は、5-9図に示した兄弟晶の再配向の場合と異なり依然 coherent である。また、双晶の一方の大きなマルテンサイト晶の中には、積層欠陥等がほとんど見られないことは注目に値する。

第5-11図は、5-9、5-10図と同様、室温で圧延した試料の電子顕微鏡写真である。11(a)は透過電顕像、11(b)は制限視野回折写真である。制限視野回折写真は、焼入れ状態の $L1_0$ 構造とは異なって、2H構造の底面(Basal plane)の回折図形を示している。マルテンサイト晶の



第5—12 図：変形による2Hマルテンサイトの組織。(a)透過電顕写真、(b)制限視野回折写真及び

そのキダイアグラム。L1<sub>0</sub> 構造の他に L1<sub>0</sub> 構造では説明のつかない回折斑点が存在するの  
 のがわかる。キダイアグラムにそのことはよく示されている。( t は正方晶 (L1<sub>0</sub>) を示す添字)。

(c)  $11\bar{1}_t$  による暗視野像。(d) DF II 斑点による暗視野像。

中には、僅かの転位が見られる他は、as-quench のマルテンサイトに見られたような、多数の双  
 晶 或いは積層欠陥は見られない。

第5—12 図も同様に、圧延後の電子顕微鏡組織である。5—11 図と同様に、L1<sub>0</sub> 構造と異なる  
 結晶構造のマルテンサイトの存在を示す。12(a)には、内部に転位を伴った、帯状の組織が見られ  
 る。地の部分には、5—11 図と同様、双晶とか、積層欠陥は見られない。12(b)の回折図形の I、  
 II の斑点による暗視野像、12(c)、(d)はそれぞれの「帯」が、別の結晶であることを示している。  
 白丸は、L1<sub>0</sub> 構造の  $[231]$  zone pattern でよく説明されるが、黒丸で示される回折斑点は、  
 L1<sub>0</sub> では説明できない。試料の彎曲等により、正確な面間角が測定されないが、面間距離等から、  
 この回折図形は、5—11 図と同様 2H 構造で説明できるものと考えられる。

5—11, 12 図に示される 2H 構造は、Mukherjee ら<sup>(14)</sup> が Ni-Al マルテンサイトで見い出  
 したという、2H 構造とは異なり、通常の 2H (AB 型) 構造である。Mukherjee らの回折図  
 形の解釈が誤っていることは最近、我々の研究によって明らかにされた<sup>(58)</sup>。

さて、5—11, 5—12 図は、次のことを示している。すなわち、本合金 (63.8 Ni-1Co-Al)  
 ではマルテンサイト状態で試料を変形すると、第5—9, 10 図で示された、兄弟晶の喰い合い、  
 双晶の成長、の他に、マルテンサイトからマルテンサイトへの変態が生ずることを示唆している。

次に注目すべきことは、変形後のマルテンサイト晶の中には、双晶 或いは積層欠陥が殆んど見ら

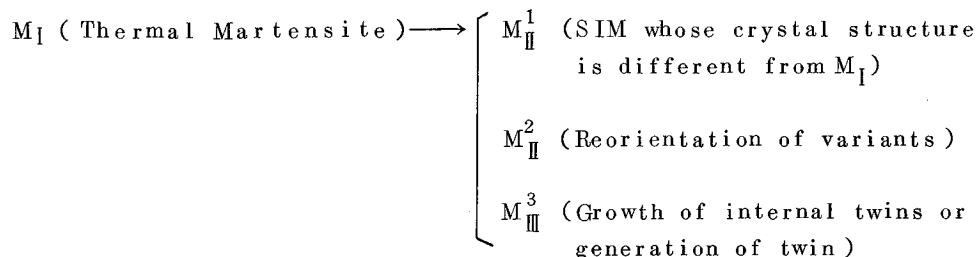
れないことである。これは、恐らく、 $L1_0 \rightarrow 2H$ の変態の過程で、積層欠陥の極めて規則正しい積み替えが生じた結果であろうと推察される。

最近我々は、*as-quench* のマルテンサイトにも  $2H$  構造があることを見出した<sup>(58)</sup>。(但し、 $Co$  の入らない  $Ni-Al$  合金においてであるが)。従って、5-11, 12 図に示された  $2H$  構造もまた *as-quench* によるものとも考えられるが、5-12 図に見られるような異なる構造のマルテンサイトの配列、即ち、 $2H$  (或いは  $L1_0$ ) の中に、 $L1_0$  或いは  $2H$  が喰い込んで入るという配列は、*as-quench* の兄弟晶の配列と大きく異なる。即ち、これは、どちらかが、一方から成長したことを示している。*as-quench* のマルテンサイトでは、 $L1_0$  構造がよく観察されるのであるから、 $2H$  構造は、 $L1_0$  から変態したと見做してもよいであろう。

#### 第4節 考 察

##### 4-1 マルテンサイトの変形モードと形状記憶効果との関連

63.8  $Ni-1Co-Al$  合金のマルテンサイトにおいては、上に述べたように、変形は、(i) 双晶の成長、(ii) 兄弟晶の再配列、(iii) *as-quench* マルテンサイト晶と異なる構造を持つマルテンサイトの生成、が観察された。今これを図式化すると、次のようになる。



第5-13図：マルテンサイト晶の変形モードのモデル図

変形によるこれらの  $M_{II}$  はすべて  $M_I$  と異なるうえ、マルテンサイト相でもあるという点で、すべて SIM と見做せる。即ち、これは、*thermal martensite* (急冷によるマルテンサイト) から変形による SIM 変態が生じたものと見做してよいであろう。マルテンサイトの変形モードの特徴は、すでに、*Tas, Delaey* ら<sup>(54)</sup>、*Wasilewski* <sup>(48)</sup> 等々により唱えられているところでもあるが(それぞれの細かな機構の違いはあるが)、このように、 $[ \text{マルテンサイト} ]_I \rightarrow [ \text{マルテンサイト} ]_{II}$  の変態を必らず経過するということにあると言えよう。

また、*Delaey, Wasilewski*、また大塚、清水、*Wayman* 等の唱えたモデルは、上記 5-13 図のいずれかひとつ或いは二つである。

本研究の結果は、一種類の合金の中で、三つのモードが働いていることを示したが、このことは、三つのモード(或いはそれ以上)が全く別々のものではないことを示している。我々の扱っている

結晶は、通常マルテンサイト晶の多結晶から成っている訳であるから、それぞれのマルテンサイト結晶が、その方位と応力に最も適合した形で変形されるとしたら、上記の三つ（或いはそれ以上）の変形モードが同時に進行しても差しつかえはないであろう。

次に形状記憶効果との関連について述べよう。通常 thermal martensite 結晶は、self accommodation のプロセスにより、変態による形状変化が最小になる方向に、兄弟晶（双晶も含めて）が配列する。しかしこれはあくまで外部から何の拘束も受けない場合のことである。いま変形によりこれらの配向なり構造なりが応力に合った方向に再構成されたとする（すなわち、 $M_{II}$  の生成ということになる）。この  $M_{II}$  は、 $M_I$  を一度経過しているとは言え、母相\*の方位と全く無関係に生じ得た訳ではなく、熱的変態に伴う形状変化（shape deformation）+ 外部応力による shape deformation の総計からなる shape deformation を受けて、母相（高温相）から生じたと見做せる。従って、加熱により、元の方位の母相に戻り得る訳である。これは丁度、 $M_s$  以上、 $M_d$  点以下での変形において、生じた S I M の形態が、thermal martensite と異なっているにも拘らず（清水ら<sup>(59)</sup>、或いは佐分利ら<sup>(60)</sup>による最近の研究によれば、S I M が thermal martensite 晶と結晶構造を異にしていたり、また変形の軸方位に依存し、兄弟晶の配向が制限され、単結晶のマルテンサイトが得られることさえある。）応力がはずされた場合は、元の方位の母相に戻ること、と全く同じ解釈ができる。

通常の  $\beta$ -黄銅型合金マルテンサイトはこのように  $M_I \rightarrow M_{II} \rightarrow$  母相 ( $\beta$ ) の順で形状記憶効果が出現できると見做せる。

ところで、63.8 Ni-1 Co-Al 合金においては、第2章の変態モードの観察と合わせて考えると、形状記憶効果は、 $M_{II} \rightarrow$  母相 ( $\beta_1$ ) の経過をとらない。これは、次のように考えられる。即ち、すでに述べたように、 $M_{II}$  の直接の母相は実は  $M_I$  であって  $\beta_1$  ではない。従って、形状記憶効果が、 $M_I \rightarrow M_{II} \rightarrow M_I$  の経過をたどっても良い訳である。このような事実は、擬弾性効果においてはすでに中西ら<sup>(61)</sup>により Au-Cd 合金において見い出されている。

63.8 Ni-1 Co-Al 合金においては、しかしながら、 $M_{II} \rightarrow M_I$  への変態の直接的確認は未だなされていない。そのことについては今後に残された課題であろう。

なお、形状記憶効果による変形回復が、 $\beta$ -黄銅型合金においてもなお完全でない場合があることは、例えば、本実験においても、第5-2図のビッカース圧痕が形状回復しないことを見ても明らかである。これは、変形が5-13図に示したモード以外に多量の迂り変形を伴った結果と考えられる。この事実は、また形状記憶による変形回復が通常部分的である、Fe-基マルテンサイト合金においても当てはまることであろう。Fe-基合金における形状記憶効果については、後の章

---

\*ここでいう母相は、高温相（オーステナイト相）のことである。厳密に言うならば  $M_{II}$  の直接的母相は  $M_I$ 、従って高温（オーステナイト）相は“grand mother phase”ということになる。

で更に詳しく検討する。また、歪量、変形モードと、可逆形状記憶効果<sup>(49)</sup>との関連についても、後の章で詳しく検討する。

#### 4-2 ゴム弾性（擬弾性）と形状記憶効果

第5-13図に示したマルテンサイトの三つの変形モードの存在はまた、この合金における特異な擬弾性挙動と関連する。すでに第5-9図に示したように、本合金では、 $T_{SM}$ 以下でゴム弾性が生じ、形状記憶効果を実現するに要する変形モード（徐荷時に残留歪を生じること）と共存する。5-8図では、除荷後もなお、残留する変形組織が見られると共に、除荷後は、変形途中見られた表面起伏が徐荷後には消失することも観察された。

これは、擬弾性を示すある温度では、 $M_{II}^1 \sim M_{II}^3$ の中で、形状記憶効果を担うモードと、擬弾性（ゴム弾性）を担うモードが異なるとすればよく理解できる。即ち、 $M_I \rightarrow M_{II}^{1\sim3}$ において新たに生じた境界（それぞれ  $M_{II}^{1\sim3}$  に対応する境界）の移動度に温度依存性があり、ある温度で、 $M_{II}^{1\sim3}$ が同時に生じたとしても、そのうちのいずれかは熱的に不安定であり、応力が除かれれば直ちに元に戻り、他方は  $T_{SM}$  まで安定である、という解釈が成り立つ。

以上のような解釈によって、63.8 Ni-1 Co-Al 合金マルテンサイトの形状記憶効果、ゴム弾性（擬弾性）はよく理解できる。

#### 第5節 結 論

- (1) 63.8 Ni-1 Co-Al マルテンサイト合金においてマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果を見い出した。
- (2) 形状回復を示す温度は  $T_{SM}$  は約 280℃であったが、この温度では本合金の母相への逆変態は見い出されなかった。
- (3) 形状記憶効果と共に擬弾性（ゴム弾性）も見い出されたが、圧縮試験の結果、擬弾性は約 205℃以上の温度で出現することが判明した。
- (4) 光学顕微鏡、電子顕微鏡観察の結果、マルテンサイト晶の変形は、次の三つのモードに逆って進行することが判明した。

即ち、 $M_I$  (Thermal Martensite)

$$\longrightarrow \begin{cases} M_{II}^1 & (M_I \text{ と結晶構造を異にする SIM の形成}) \\ M_{II}^2 & ( \text{兄弟晶の再配向} ) \\ M_{II}^3 & ( \text{双晶の成長、喰い合い} ) \end{cases}$$

- (5) 以上の観察に従って、本合金の特異な形状記憶効果、特に形状回復が母相への逆変態によらないこと、についての考察とモデルが述べられた。

## 第6章 Ni-Al $\beta_1$ 相合金の形状記憶効果と変形挙動-2

### Co を含まない Ni-Al $\beta_1$ 相合金の形状記憶効果と擬弾性

#### 第1節 緒 言

本章では、Co を含まない Ni-Al  $\beta_1$  相合金（即ち、第2章で述べた合金 B に属する合金）についての形状記憶効果と擬弾性について述べる。 $\beta$ -黄銅型合金の擬弾性についてはこれ迄数多くの研究がなされているが（例えば Warlimont らの総合報告<sup>(62)</sup>を見よ）、変形挙動は各合金において必ずしも同一ではなく、なお多くの検討の余地がある。Ni-Al  $\beta_1$  相合金の変形挙動についての研究は、本論文の第5章で述べた以外にはない。従って、熱弾性型マルテンサイト変態を示す Ni-Al  $\beta_1$  相合金（金属 B）の擬弾性挙動の研究は、63.8 Ni-1Co-Al マルテンサイトの特異な形状記憶効果と擬弾性挙動と比較するうえでも、また  $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金の擬弾性についてより多くの知見を得るためにも、重要である。

#### 第2節 実験方法

擬弾性挙動の観察に用いた試料は、

I : Ni : 62.8 at%、残り Al の単結晶（同一方位）。

II : Ni : 63.8 at%、残り Al の単結晶（方位は I とすべて同一）。

及び、形状記憶効果の観察に、Ni : 64.0 at%、残り Al（未分析、配合組成）の母相で単結晶の状態の試料。

上記試料 I、II は、第2章で述べた合金 B の作製法により作られたインゴットから得られたブロックを、ブリッジマン法により再溶解、単結晶としたものである。ブリッジマン法によると、Ni と Al の比重の差により、重力偏析を生じ、同一方位である単結晶において、試料の一方の端と他方の端とでは著しく組成を異にする。I、II はこのことを逆に利用し、組成の異なる同一方位の試料であることを確認している。

試料 I、II の変態点はそれぞれ光学顕微鏡による表面起伏の観察から、

$$I : M_s \rightleftharpoons 5^\circ\text{C}, \quad A_f \rightleftharpoons 15^\circ\text{C}$$

$$II : M_s \rightleftharpoons 150^\circ\text{C}, \quad A_f \rightleftharpoons 160^\circ\text{C}$$

と決定された。

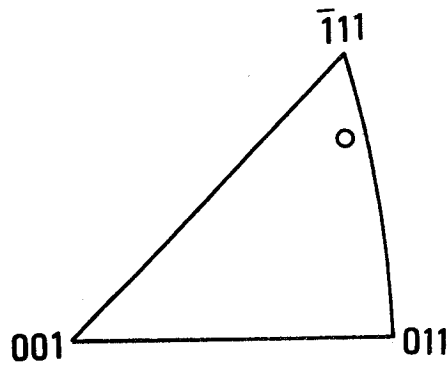
I、II の試料は各々約  $4 \times 4 \times 8 \sim 9$  mm の角柱に仕上げられ、室温から  $170^\circ\text{C}$  までの間で圧縮試験を行なった。また圧縮試験と同時に光学顕微鏡により、試料表面の変化を観察し、この写真から、応力誘起マルテンサイトの晶癖面の決定も行なった。圧縮軸方位及び二面解析のための試料表面方位の決定は、Cu 対陰極による背面反射ラウエ法によった。

用いた試料の圧縮軸方位、寸法及び試験温度を第6-1図及び第6-1表に示す。

第6-1表 試料形状及び試験温度

試料 №	組成	形状	試験温度
I - 1 2 3	62.8 at% Ni 残り Al	3.88 × 3.98 × 9.16 mm	15 °C
		4.08 × 4.23 × 9.28	27 °C
		4.04 × 4.18 × 9.27	40 °C
II - 1 2 3 4 5	63.8 at% Ni 残り Al	3.94 × 4.19 × 9.94	25.5 °C
		3.99 × 4.22 × 9.78	100 °C
		3.88 × 4.23 × 9.78	150 °C
		3.88 × 4.08 × 9.87	160 °C
		3.95 × 4.15 × 9.75	170 °C

形状記憶効果に関しては、上記IIの試料の圧縮歪の回復の観察及び、64.0 Ni-Al (配合組成)の母相の単結晶の圧縮歪の回復の観察、を行なった。64.0 Ni-Al マルテンサイトについては、熱膨張試験により歪の回復を測定した。



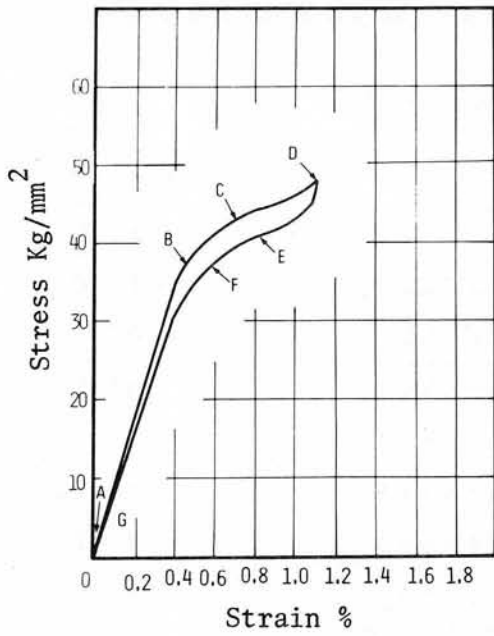
第6-1図：単結晶試料I, IIの圧縮軸方位。

### 第3節 実験結果

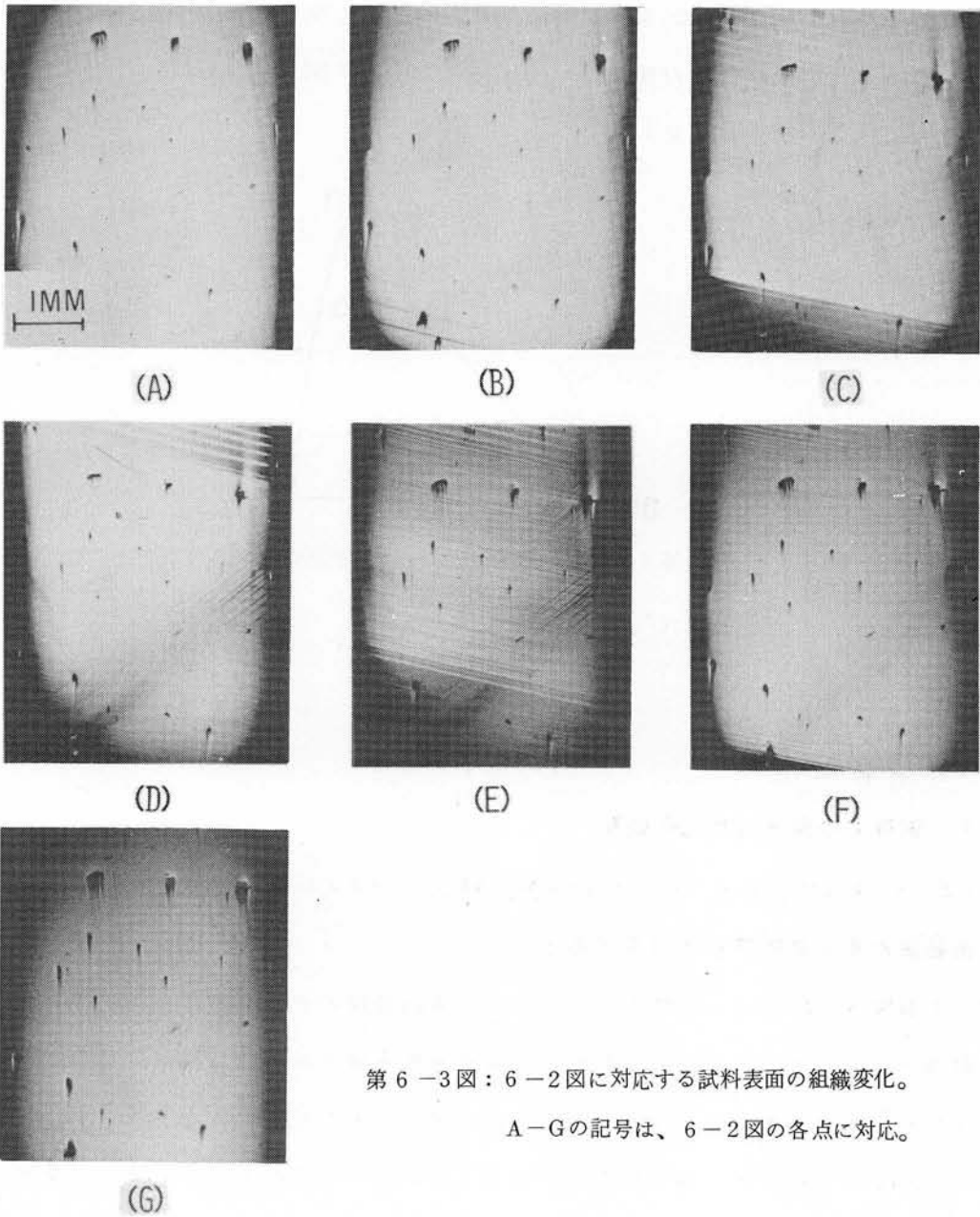
#### 3-1 試料Iの擬弾性挙動の観察

第6-2, 6-3図は試料I (62.8 at% Ni-Al) の15 °Cにおける応力-歪曲線図とそれに対応する表面組織の光学顕微鏡観察結果である。

応力-歪曲線図6-2のA-Gの各点に対応する表面組織が6-3図のA-Gである。6-2図は、β-黄銅型マルテンサイト合金の典型的な擬弾性変形曲線であり、母相から応力によりSIMが生じ、ヒステリシスループを描きながら除荷と共に完全に歪が回復する。B-C点では、一方位のみマルテンサイトが比較的、均一に発生、成長しているのが分かる。D点では、最初に発生した兄



第 6-2 図：62.8 Ni-Al 合金（試料 I）  
単結晶の応力-歪曲線図（15℃）



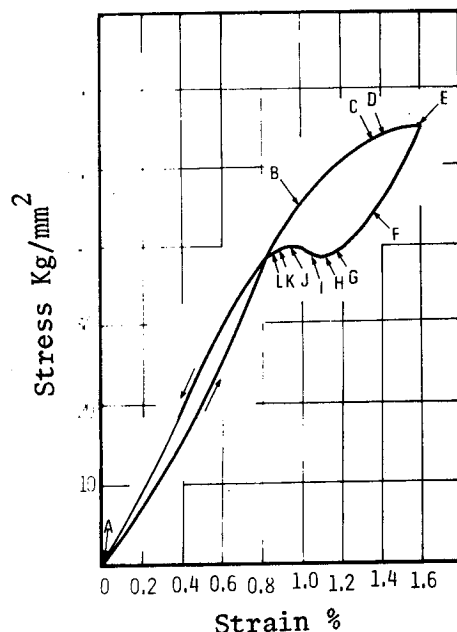
第 6-3 図：6-2 図に対応する試料表面の組織変化。

A-G の記号は、6-2 図の各点に対応。



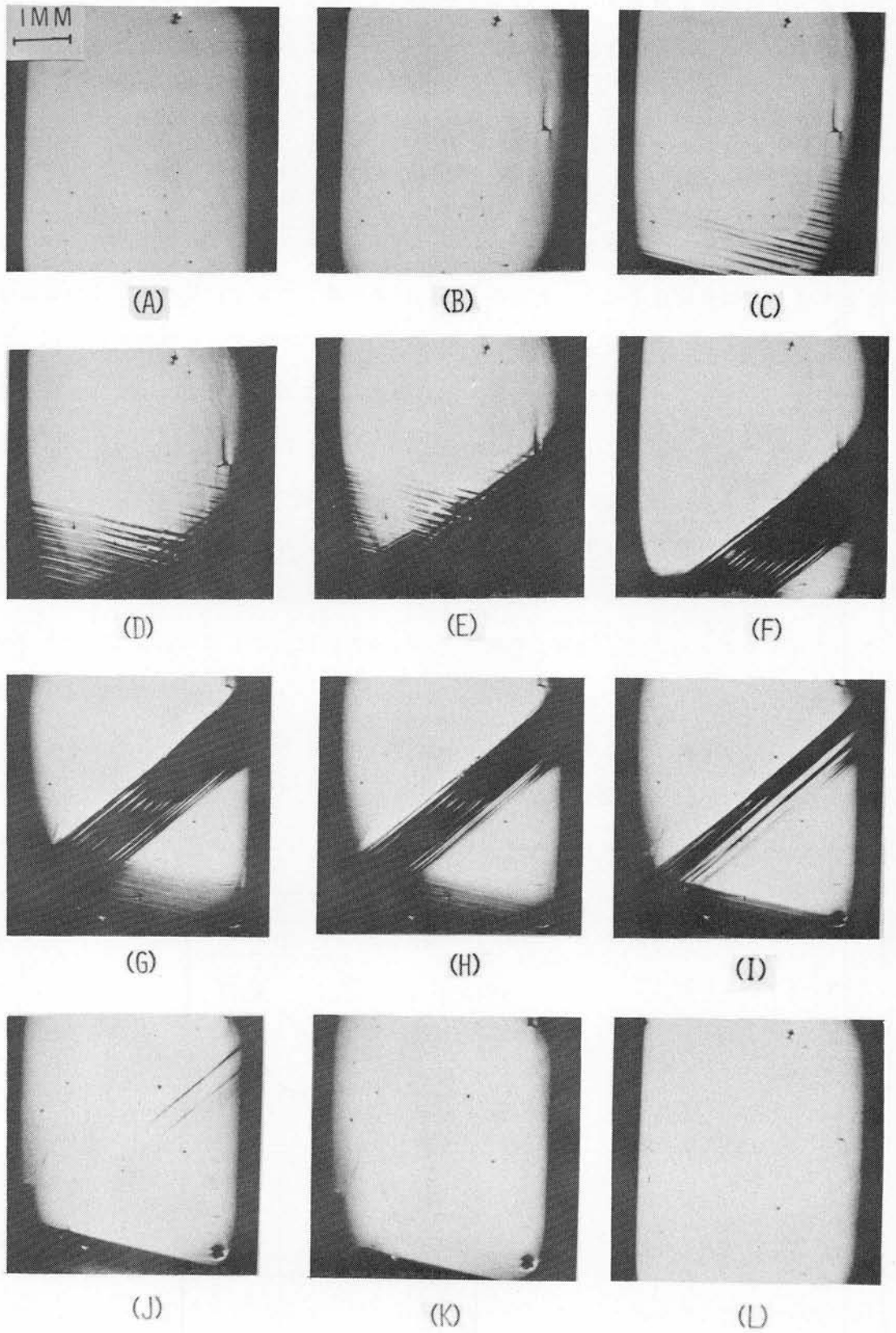
弟晶がほぼ結晶の全面を覆い、更にもう一方の兄弟晶も発生しているのが観察される。E-F-Gと除荷するにつれ、加重時と逆の順序でマルテンサイトが消滅して行くのが観察される。

第6-4, 6-5図は、同じく、試料Iの27℃における応力-歪線図とそれに対応する表面組織の光学顕微鏡写真である。15℃の場合と比較すると、ヒステリシスループが大きくなり、また降伏応力（応力-歪線図において直線からずれる点すなわち0% offset\*）も増加する傾向にあるがこれはMs点より、より離れているので当然であろう。また除荷時にはL点付近で負荷時の曲線と交叉し、以後は負荷時よりも歪が余分に回復する。つまり「戻り過ぎ」が観察される。しかし、完全に除荷すると、歪は完全に回復し、永久歪も、「戻り過ぎ」も観察されない。この「戻り過ぎ」の理由は、歪速度（この場合除荷時の）と逆変態の速度が釣合わず、逆変態速度が見掛上、歪速度より大きくなったこと（応力-歪線図ではこのことは、同一歪量に対し高い応力レベルを呈すること）で説明できる。何故なら、試験機はインストロン型であり、歪速度は常に一定であり、除荷時の際、歪速度より速い速度で試料が伸びようとするのは、圧盤への圧力の増加、従って応力レベルの上昇、によってバランスされる、によると考えられる。これは、6-4図のI→Jへの上昇にも当てはまることである。勿論、「戻り過ぎ」の原因は他にも試料形状、試料セッティングによるところもあるかも知れない。6-5図のA-Lは、6-4図のA-L点での表面組織写真であるが、6-3図の15℃の場合と比較すると、幾分異なることが分かる。即ち、15℃に比べ、27℃では、マルテンサイト晶の発生は不均一で、写真で見ると下部の方から集中的に発生するのが分かる。また、兄弟晶の一方が15℃程充分に成長し終えないうちに、もう一方の兄弟晶発生しているのが



第6-4図：試料Iの応力-歪曲線図（27℃）

\*この場合、0.2% offset というような定義は降伏応力に対して意味がない。なぜなら、この値（0.2%）は、発生したマルテンサイトのある量に相当するもので、マルテンサイトがまさに発生した時の応力を示すものではないからである。

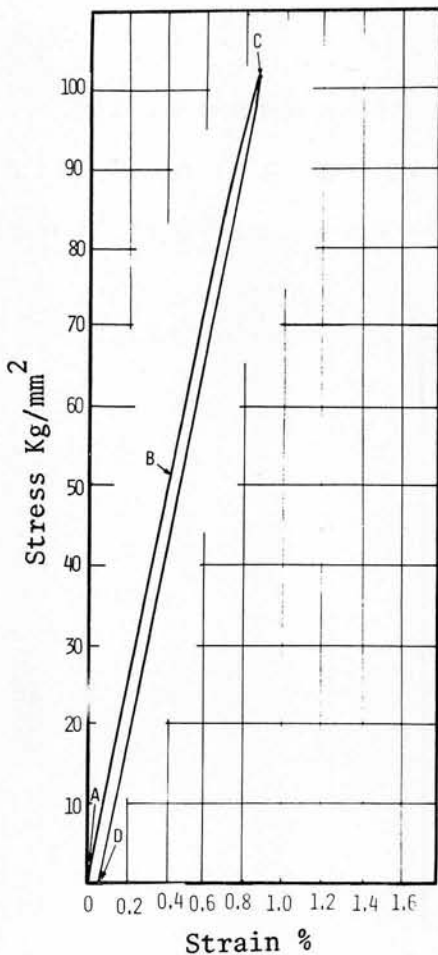


第 6-5 図： 6-4 図に対応する表面組織の変化。A-L は 6-4 図の各点に対応。

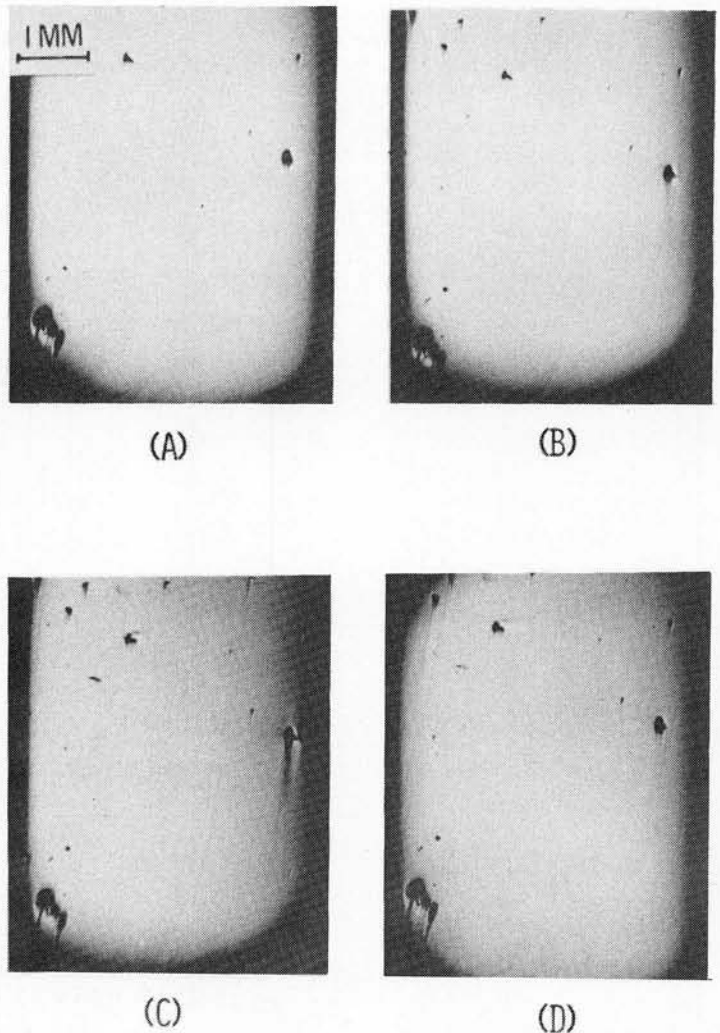
分かる。当然のことであるが、 $15^{\circ}\text{C}$ と比較すると同一応力レベルではマルテンサイト量は少ない（例えば6-3図Cと6-5図Bを比較せよ）。

これは次のように説明できる。 $M_s$  点に近い程低応力でSIMが発生するのは当然のことであるが、マルテンサイトの核発生の場所も、 $M_s$  点に近い程均一になり（ $M_s$  点に近づくにつれての母相の弾性的軟化現象によって促進されるとも考えられる）、応力と圧縮軸方位に最も見合った兄弟晶が成長し、合体することによって応力を緩和する。一方  $M_s$  点から上へ離れるにつれ、SIMマルテンサイトの成長は遅くなり、蓄積されたエネルギーは、他の兄弟晶の発生の引き金となる。しかしこの図式は勿論、結晶の方位、成長するマルテンサイトの結晶構造に大きく依存するものであろうから、ここで観察された事柄がすべてではないであろう。

第6-6図、6-7図は、 $40^{\circ}\text{C}$ での応力-歪曲線図と対応する光学顕微鏡写真であるが、擬弾性を示さず、表面組織にもSIMが観察されない。従って、 $40^{\circ}\text{C}$ という温度は  $M_d$  点以上であり、6-6、6-7図は母相の歪りによる塑性変形を示しているものと考えられる。



第6-6図：試料Iの応力-歪曲線図（ $40^{\circ}\text{C}$ ）



第6-7図：6-6図に対応する表面組織。

A-Dは6-6図各点に対応。

### 3-2 試料Ⅱの変動挙動

試料Ⅱの  $M_s$  点は、約  $150^\circ\text{C}$  である。従って室温での変形はマルテンサイト晶の変形である。

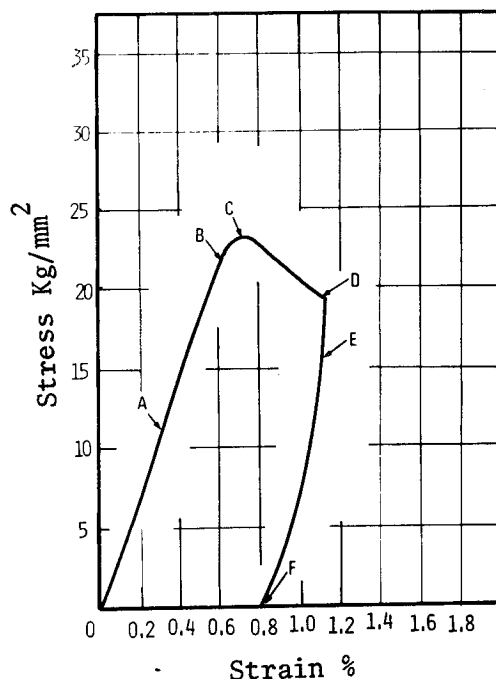
第6-8, 6-9図は試料Ⅱ(63.8 Ni-Al)の  $25.5^\circ\text{C}$  における応力-歪曲線図と対応する表面組織の光学顕微鏡写真である。6-8図に明らかなように、この温度では合金は、擬弾性を示さない。A→Fまでの各点に対応する組織写真を見ると、変形が、thermal martensiteの境界に沿った、表面起伏を伴って生じているのが分かる(写真Aは、電解研磨をせず、パフ研磨したままの表面であるので、thermal martensiteの組織はよく分らないが、矢印の方向にかすかに境界が見える)。除荷後もこの表面起伏は全く回復せずに残留する。これは第5章で述べた合金A(63.8 Ni-1 Co-Al)のマルテンサイト相の変形挙動と一致する。即ち、 $M_I \rightarrow M_{II}^{1\sim 3\dots}$ の変形モードが合金Bにおいても存在するものと言える。

第6-10, 6-11図は、 $100^\circ\text{C}$ における応力-歪曲線図と対応する光学顕微鏡写真である。 $25.5^\circ\text{C}$ の場合と同様、ここでもまた、マルテンサイト相の変形であり、擬弾性は示さない。

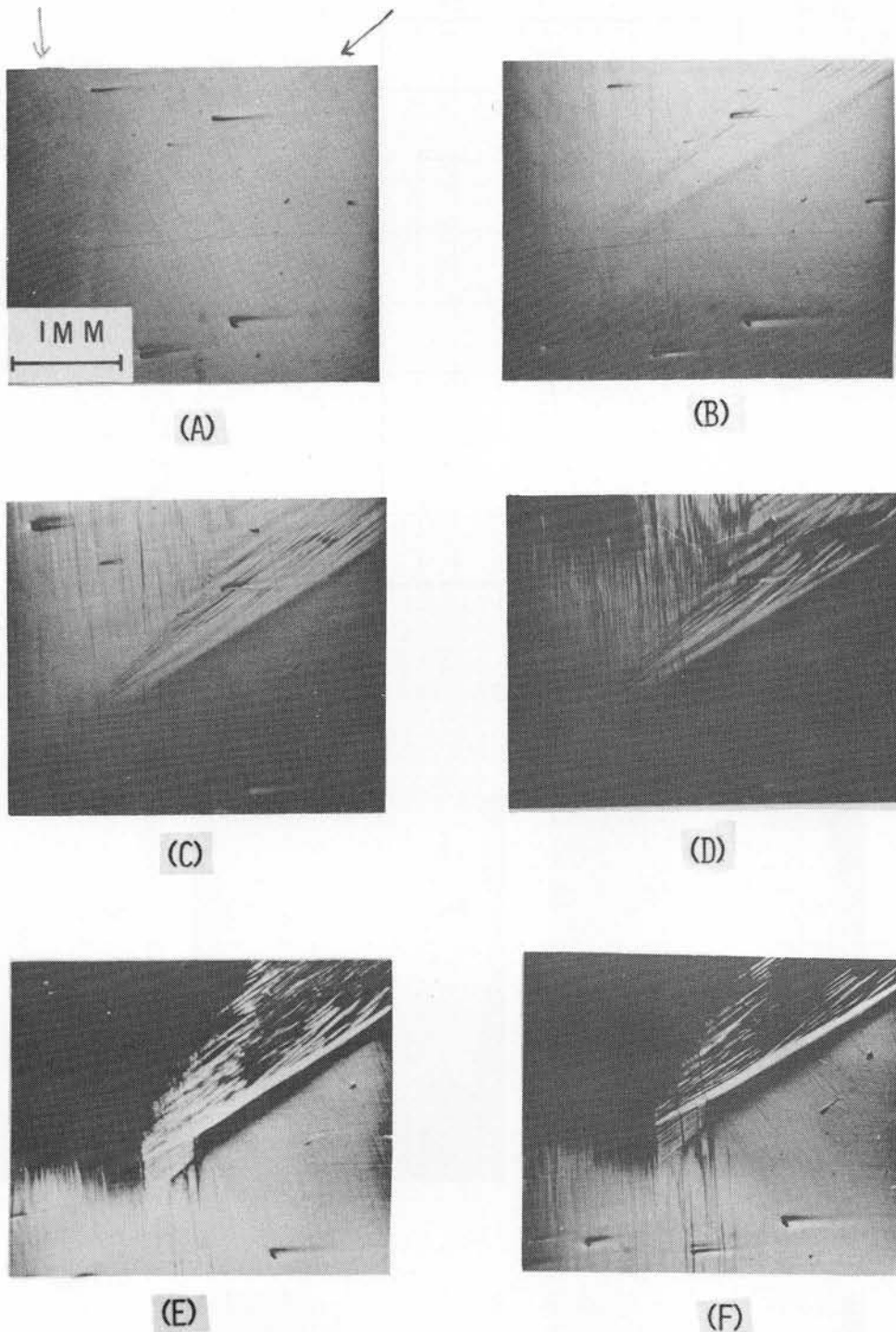
6-11図のA→Gは6-10図のA-G点に対応する写真であるが、やはり6-9図と同様に、変形は thermal martensiteの境界(矢印で示した個所に注意しよう)の新らたな盛り上り、という外観を呈する。

第6-12図は  $150^\circ\text{C}$ での応力-歪曲線図であるが、この温度でもまだ擬弾性は示さない。

6-8~6-12図の各応力-歪曲線図は、マルテンサイト相の変形曲線と考えられるが、第5章で示した63.8 Ni-1 Co-Al合金マルテンサイトの変形曲線と若干異なるところがある。それは、

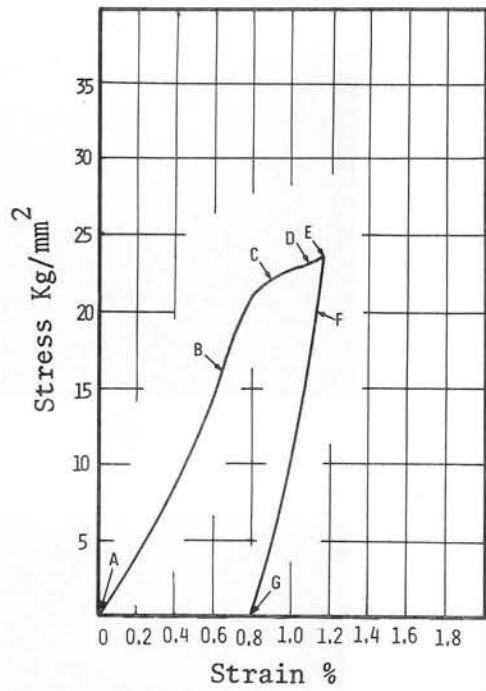


第6-8図：63.8 Ni-Al合金(試料Ⅱ)単結晶の応力-歪曲線図( $25.5^\circ\text{C}$ )

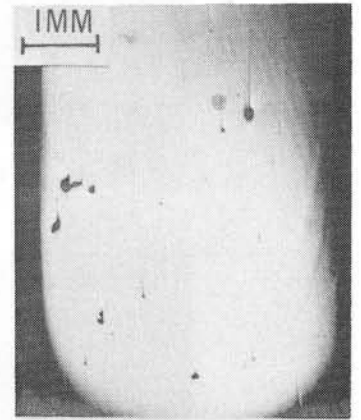


第6-9図：6-8図に対応する表面組織変化。A-Fは6-8図各点に対応。

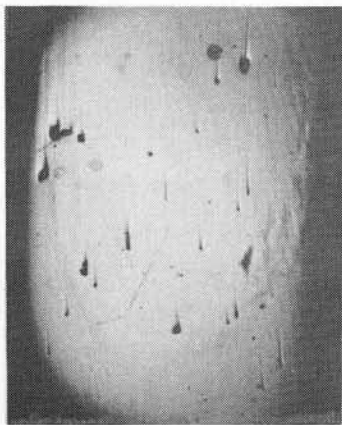
63.8 Ni-Al 合金では 150℃ 以下のいずれの温度でも、除荷時にわずかな歪回復が見られることである。一方、63.8 Ni-1Co-Al 合金の場合、150℃ 以下では、殆んど完全に歪が戻らなかった。しかし、表面組織の観察が示すように、基本的には、両合金のマルテンサイト相の変形モードは同じであろう。この相違は  $M_I \rightarrow M_{II}^{1\sim3}$  のモードのうちのどれかが、合金 B においても、合金 A の高温の場合と同様（しかし合金 A 程には激しくなく）、熱的にいくらか不安定であることから生じたのかもしれない。詳細について更に研究されるべきであろう。



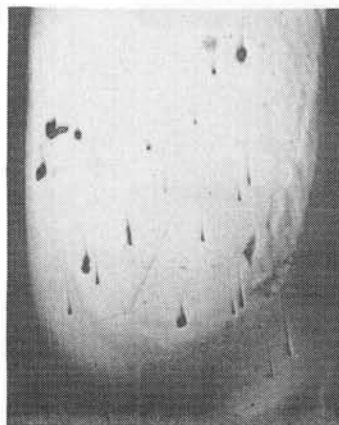
第 6-10 図：試料Ⅱの応力-歪曲線図（100℃）



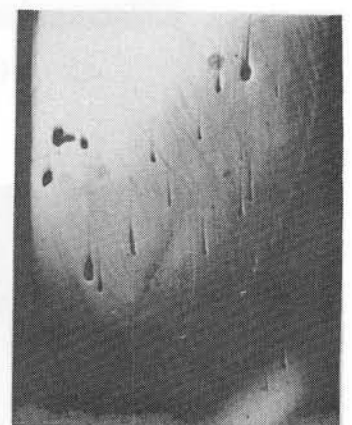
(A)



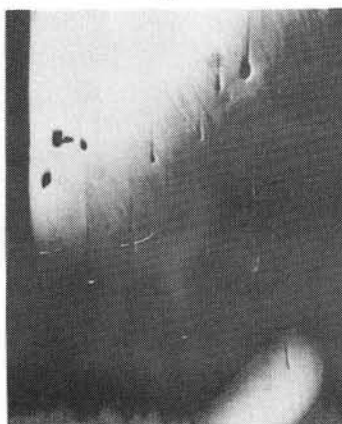
(B)



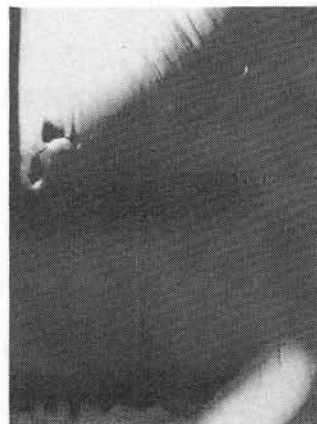
(C)



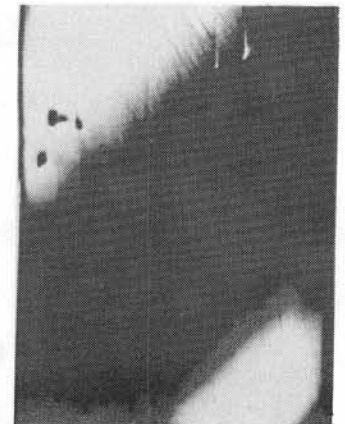
(D)



(E)



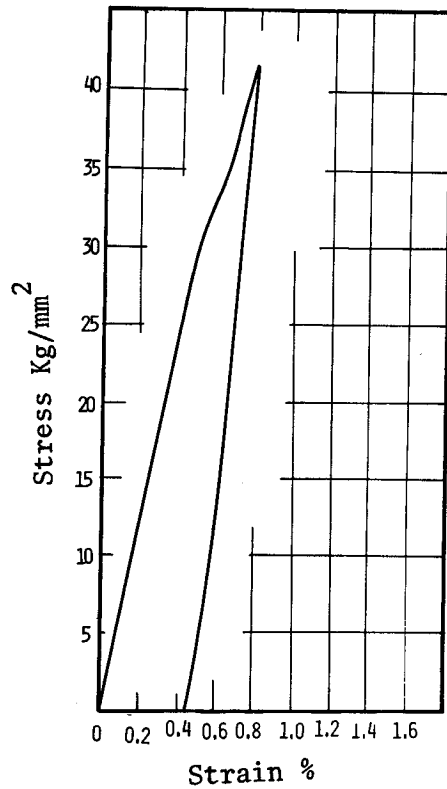
(F)



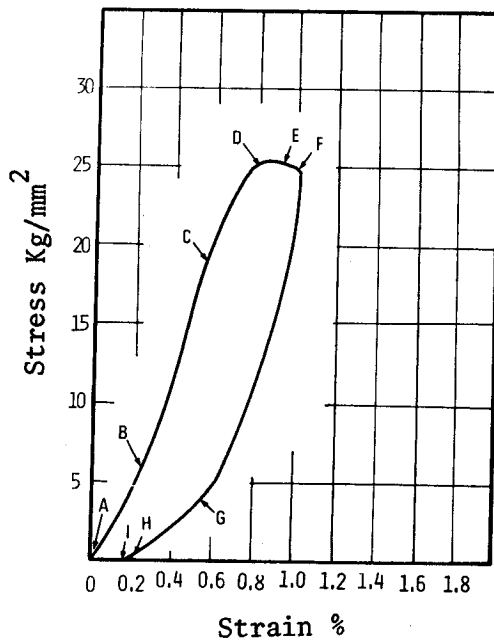
(G)

第 6-11 図：6-10 図に対応する表面組織、A-Gは 6-10 図各点に対応。



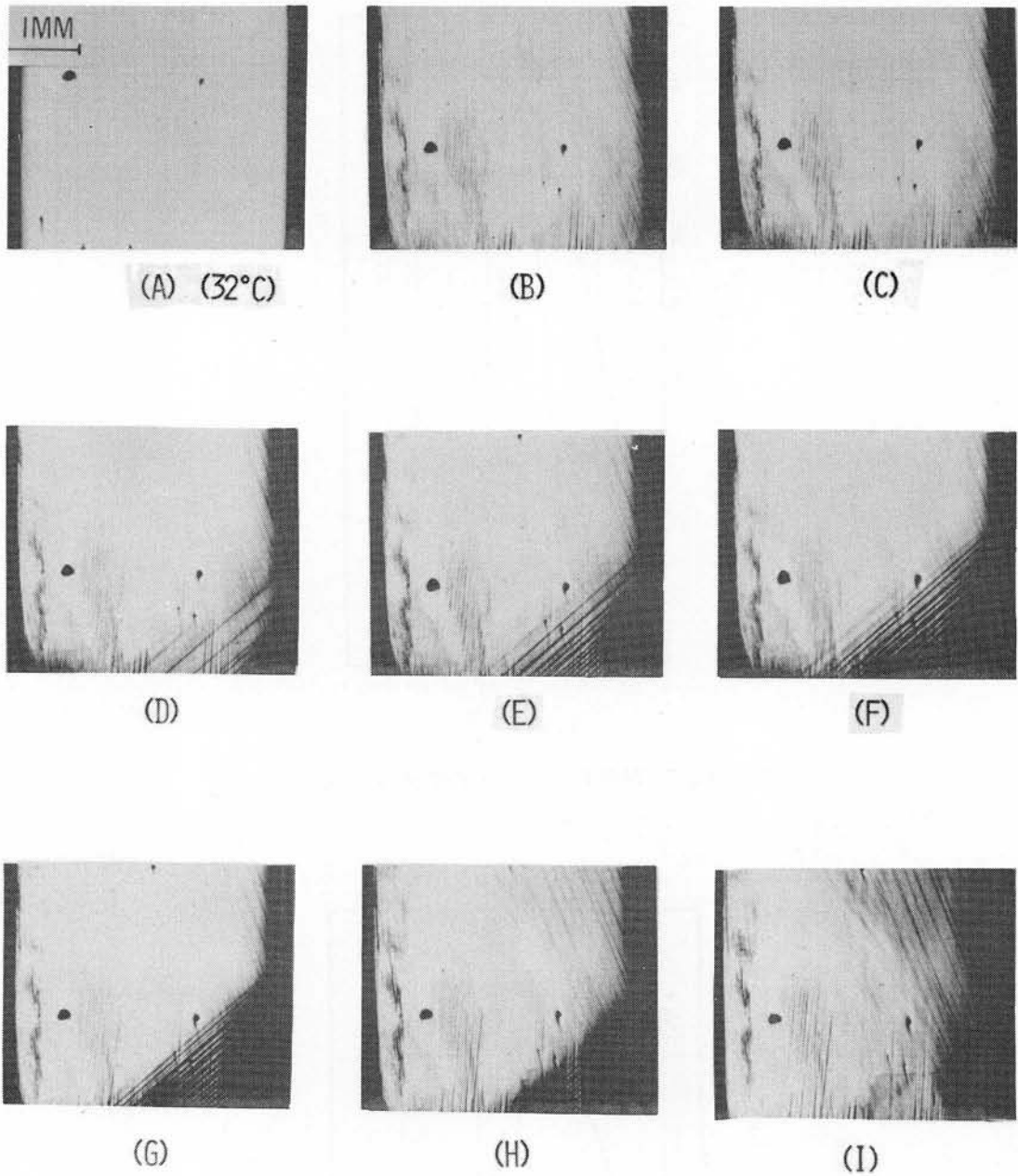


第 6-12 図：試料Ⅱの応力-歪曲線図（150℃）



第 6-13 図：試料Ⅱの応力-歪曲線図（160℃）

第 6-13, 14 図は、63.8 Ni-Al 合金の 160℃での応力-歪曲線図とそれに対応する光学顕微鏡写真である。6-13 図は明らかに擬弾性変形の存在を示している。A 点と I 点ではいくらかの残留歪を残すが、これは、温度分布の少しの不均一（特に圧盤接触部と試料中心とでは、この不



第6-14図：6-13図に対応する表面組織。A-Iは6-13図各点に対応。

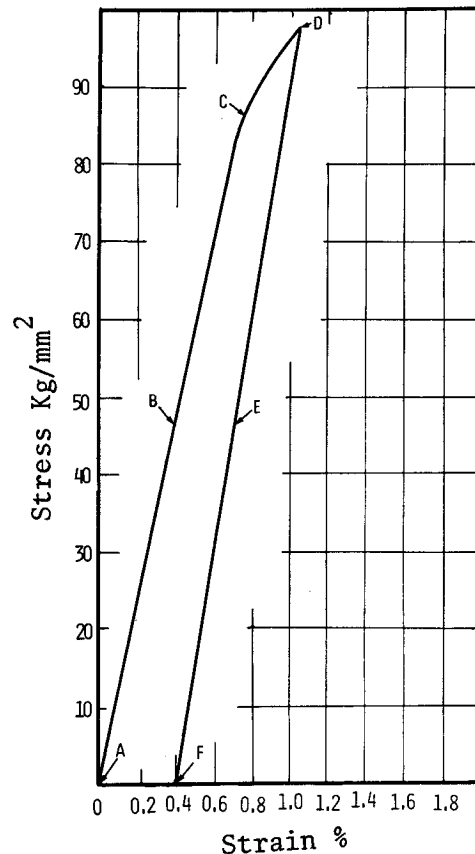
均一はまぬがれ難い)により或いは、マルテンサイトの部分が存在したためかも知れない。6-14図のAは室温(32°C)でのバフ研磨表面である。これを160°Cに加熱するとBの如く、逆変態による thermal martensite の逆向きの表面起伏が生ずる。D点に到って、SIMが生じるが、この方位は、逆向き表面起伏で示される thermal martensite の方位とは全く無関係であることがD, E, F, 各点の写真でよく分かる。

このことはマルテンサイトの変形モードと比較して大変に興味のあることである。

6-14図のSIMは、この観察表面の方位が、6-3, 6-5図等と同一であることから、試料IのSIMと同一方位の兄弟晶であることが分かる。



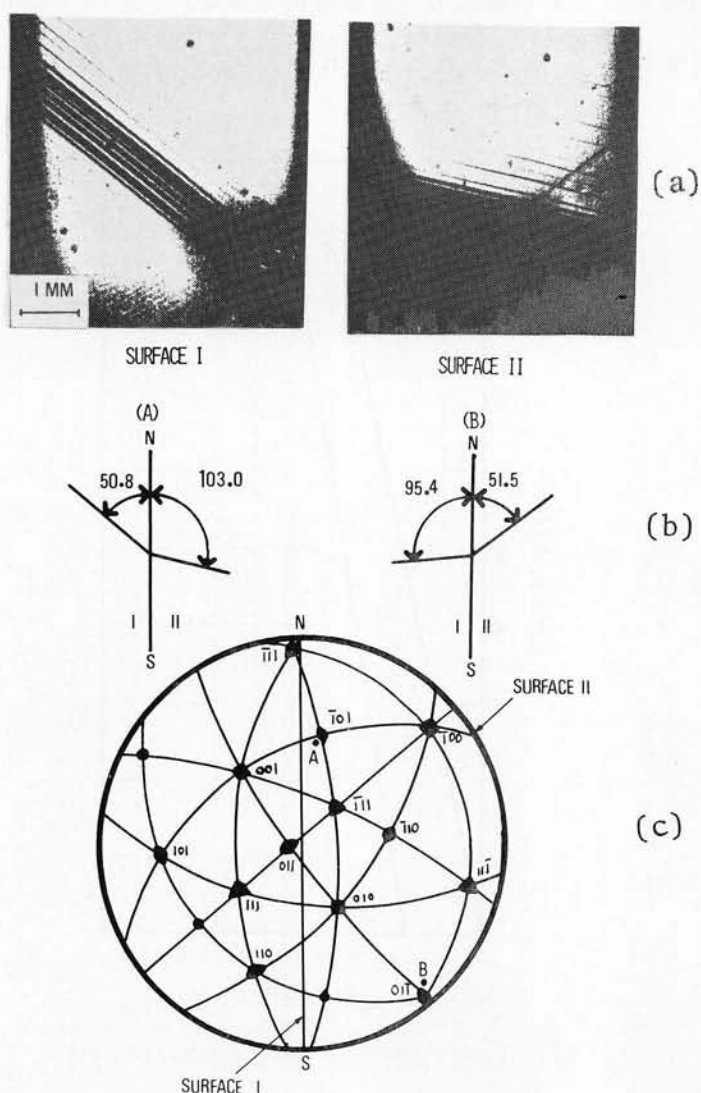
第6-15図は、170℃における応力-歪曲線図であるが、ここではもはやSIMは生じることなく、迂りによる塑性変形のみと思われる。これは試料Iの40℃の場合に対応する。



第6-15図：試料IIの応力-歪曲線図(170℃)

### 3-3 SIMの晶癖面の決定

第6-16図(a)は試料Iを室温変形した際のSIMの光学顕微鏡写真である。互いに90°を為す二面、I、IIを同一応力状態(試験機のクロスヘッドを一時停止した状態)で撮影しているので、兄弟晶A、Bのそれぞれの面での対応はよく確められている。A、Bそれぞれのtraceと試料エッジの為す角度は16(b)に示す通りである。面I、IIの背面反射ウラエ回折写真を撮り、二面解析により、A、Bそれぞれのtrace analysisを行なうと、6-16(c)に示す通り、Aの晶癖面は $(\bar{1}01)\beta_1$ 、Bの晶癖面は $(01\bar{1})\beta_1$ から、2°以内にあることが判明した。 $\beta$ -黄銅型合金のSIMの晶癖面は、たとえばCu-Zn-Gaの場合<sup>(63)</sup>、 $\{551\}\beta_1$ 、或いはCu-Znの場合<sup>(54)</sup>、 $\{12, 11, 2\}\beta_1$ とされているが、いずれにしろ、 $\{110\}\beta_1$ から数度以内にある。本合金では現在のところまだSIMの格子定数等は決定されておらず従って現象論の計算値との比較は不可能であるが、上の結果は他の $\beta$ -黄銅型合金の結果と比較して、納得できるものと言えよう。



第 6-16 図：試料 I の応力誘起マルテンサイトの晶癖面の決定。

(a) 表面 I, II の光学顕微鏡写真。マルテンサイト A, B が出現している。

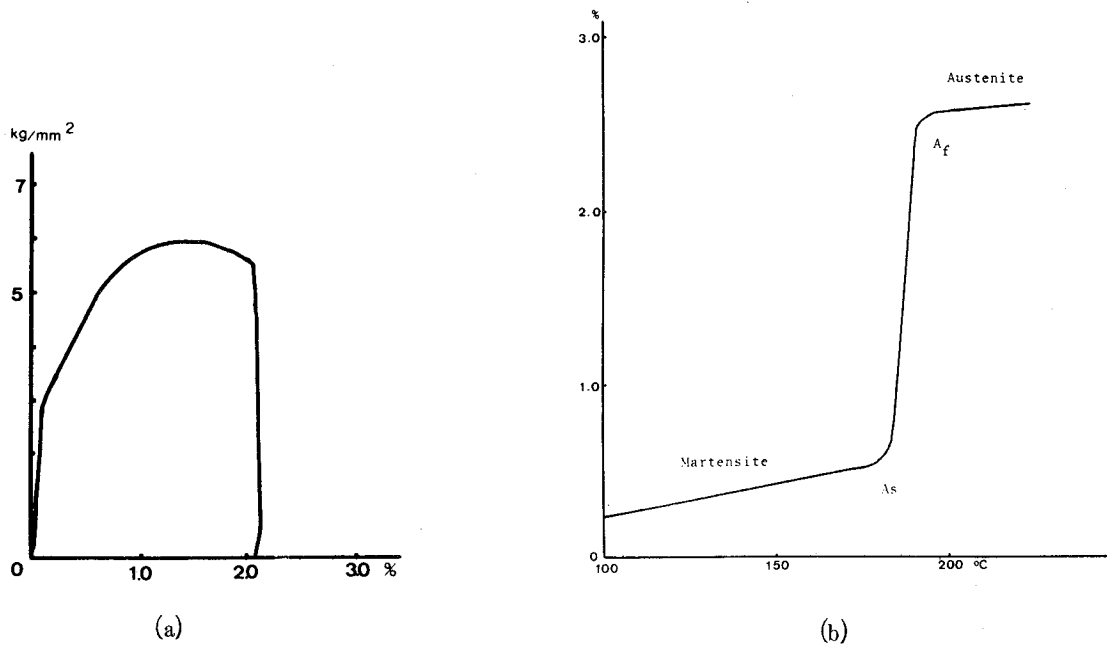
(b) 試料エッジと各トレースとの角度関係。

(c) マルテンサイト A, B の晶癖面を示すステレオ投影図。

### 3-4 形状記憶効果

最後に、合金 B における形状記憶効果について述べよう。室温で完全にマルテンサイトである合金 II (63.8 Ni-Al) の場合、先に示した応力-歪線図において見いだされた残留歪は、いずれも、 $A_f$  点 (160°C) 以上に加熱し、室温冷却した後に試料寸法を測定すると、歪が完全に回復することが判明した。

第 6-17 図 (a) は 64.0 Ni-Al マルテンサイトの応力-歪線図であるが、この合金においても、変形が、容易塑性流動領域 (easy plastic flow region) 以内の時には熱膨脹試験の結果、歪がほとんど 100% 回復することが分った (第 6-17 図 (b))。これは、第 5 章で述べた、63.8 Ni-1Co-Al 合金マルテンサイトの場合と同様である。変形が easy plastic flow region を



第6-17図 (a): 64.0 Ni-Al マルテンサイトの応力-歪線図(室温)。

(b): 同マルテンサイトの形状回復を示す熱膨脹曲線。

越えると歪の回復は阻げられる。この点についての詳細な議論は、後の章の可逆形状記憶効果の項で述べることにする。

本合金Bの場合、合金A(63.8 Ni-1 Co-Al)と異なり、形状回復は、母相への逆変態によって生じることは、第2章の変態モードの観察の結果からも明らかであるが、事実、母相への逆変態によることが確かめられた。

#### 第4節 考 察

##### 4-1 63.8 Ni-Al 合金に見られるマルテンサイト相の変形と母相の変形の際のSIMの相違について

第6-14図の説明で述べたように、Ni-Al  $\beta_1$  相合金では、完全にマルテンサイト相である試料を変形した場合に生じるSIM(我々の表示によれば  $M_{II}^{1\sim3}$ ) と母相を変形した時に生ずるSIMは、外見上は全く無関係であった。

Cu-基の $\beta$ -黄銅型合金では、thermal martensiteは、通常 self accommodationにより、4つ一組からなる兄弟晶のコロニーが6つ、計24通りの方位の兄弟晶ができる(Tas, Delaeyら<sup>(54)</sup>)。変形の際には、このひとつのコロニーに着目すれば、4つの兄弟晶の中で応力の方向に最も適した(歪量を最大にし得る(佐分利ら<sup>(60,63)</sup>))方位の兄弟晶が他の兄弟晶を喰って成長する(江南ら<sup>(64)</sup>、Delaeyら<sup>(54)</sup>、Waymanら<sup>(65)</sup>)。

しかし、Ni-Al  $\beta_1$  相マルテンサイトでは、既に第5章でも示したように(第5-2図、5-9

～5-12図)、また、本章第6-9図等でも示したように、変形がCu-基マルテンサイトの場合のように、兄弟晶の再配向のみによって生じる訳ではないことが観察されている。

ところで、Cu-基 $\beta$ -黄銅合金マルテンサイトにおいて、変形がわれわれのモードで言えば $M_I \rightarrow M_{II}^2$ で進行すると考えると、母相から得られるSIMは(もしての結晶構造が $M_I$ と同一で、変形軸方位も同一であれば)、 $M_{II}^2$ の状態のSIMである筈である。しかし事実はそう単純ではなく、Ni-Al  $\beta_1$ 相合金では、母相から得られるSIMの方位は thermal martensite 兄弟晶のどの方位にも一致しない(6-14図)。これは、6-14図に実施されている thermal martensite (実は実現されていた筈の、とした方がより正しい。というのは、ここに見られる表面起伏は逆変態による逆向きの表面起伏であり、thermal martensite の痕跡に過ぎないからである。)の数が、24通り全部ある訳ではなく、たまたま画面に見られるもののみが実現していたから、相違が生じたとも考えられる。

つまり、最初応力 free で、形状変化が最小になるように self accommodate したマルテンサイトを更に変形させる場合と、最初から応力をかけて、accommodate させた場合とでは、生じる最終のSIMの方位が異なって不思議はない、ということである。これが、6-14図の解釈の一つである。

今ひとつの解釈は、 $M_I$ とSIMが結晶構造を異にする場合である。この場合、 $M_I \rightarrow M_{II}$ の変形モードがもし、 $M_{II}^2$ (再配向)であるとすれば、 $M_{II}^2$ とSIMとは全く別のものであるので、当然全然異なったマルテンサイトが現われて良い。また、 $M_{II}$ のうち1~3……のうちのどれかがSIMと同一であっても、 $M_I \rightarrow M_{II}$ の変形モードがひとつに限られなければ、この場合も、 $M_{II}$ とSIMは必ずしも一致しない。

以上の詳しい解析は、本合金のSIMの結晶構造の決定を待たねばならない。

#### 4-2 63.8 Ni-1Co-Al 及び Co を含まない Ni-Al $\beta_1$ 相合金の形状記憶効果と擬弾性のモデル的考察

すでに第4章の、形状記憶効果の研究経過の項でも説明したように、マルテンサイト合金の形状記憶効果、擬弾性については、多くのモデル、議論がなされている。それらの中で、比較的最近まとめられた総合報告であり、我々の考えに近いと考えられる Delaey, Warlimont のグループの考えを紹介しよう<sup>(66,67)</sup>。

彼らは「擬弾性も形状記憶効果もどちらもマルテンサイト変態に伴って生じる。この効果はまた試料の初めの状態が完全にマルテンサイトの状態においても生じる。後者の場合(変形に対する)、抵抗のエネルギーの可逆的部分はマルテンサイト晶及び(或いは同時に)内部組織(例えば双晶)の再配向の形で貯えられる。従って、擬弾性も、形状記憶効果もマルテンサイト変態、及びマルテンサイト組織の再配向、或いはその両者の結合に伴って生ずる。」と述べている。従って彼らの

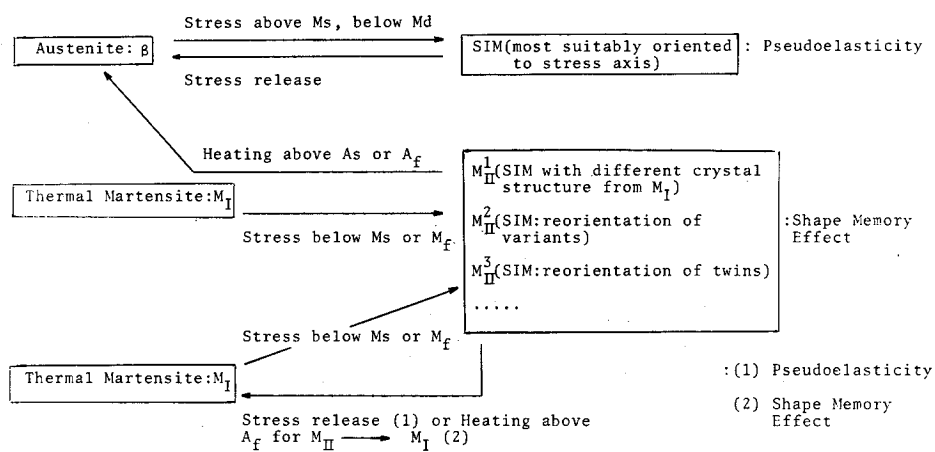
意見によれば、擬弾性も、形状記憶効果も共にマルテンサイト変態点を試料が通過しなくても生じ得ることになる。これは第5章で述べた我々の結果、即ち 63.8 Ni-1 Co-Al マルテンサイトの特異な形状記憶効果、ゴム（擬）弾性と一致する。更に彼らは、「thermal martensite を変形すると、擬弾性がマルテンサイト変態を伴わずに生じ得る。この擬弾性は、Au-Cd, In-Tl, Cu-Al-Ni, Cu-Al 合金で見られ、（マルテンサイト組織の）再配向によるものと言える」としている。thermal martensite の変形による擬弾性は、中西、三浦らの Au-Cd 合金の研究<sup>(61)</sup>においても見いだされているが、これは Delaey らが述べるような、再配向によるというよりは、むしろマルテンサイト→マルテンサイト（martensite to martensitic transformation: 即ち  $M_I \rightarrow M_{II}^1$ ）によるものと思われる。

従って、Delaey, Warlimont らの考えはもう少し拡張されるべきであろう。

第6-18図に、我々が第5章で示したマルテンサイト相の変形モードのモデル（5-13図）を基に、Delaey らの考え方、中西らの実験結果、本研究の実験結果を考慮して、 $\beta$ -黄銅型合金における形状記憶効果、擬弾性のモデル図を示す。

このモデルでは、thermal martensite の形状記憶効果及び擬弾性の生ずる過程に二種類の可能性を認めている。6-18図のモデルは、第5章、第6章で示した二種類の Ni-Al-Co  $\beta_1$  及び Ni-Al  $\beta_1$  相合金における形状記憶効果、擬弾性の類似点及び相違をよく説明できる。即ち、Ni-Al-Co 合金にみられた特異な形状記憶現象、擬弾性は、6-18図の最下段の表現によってよく説明でき、合金 B（Co を含まない Ni-Al  $\beta_1$  相合金）のそれらは中段及び上段の表現によって説明できる。

以上は、しかしながら巨視的現象の相違をモデル化したに過ぎない。何故、二種類の Ni-Al 基  $\beta_1$  相合金がこのような違いを示すのかの真の理由は、更に今後の研究に待たねばならないであろう。



第6-18図： $\beta$ -黄銅型合金マルテンサイトの擬弾性、形状記憶効果の概念図

## 第 5 節 結 論

- (1) 62.8 Ni-Al ~ 64.0 Ni-Al  $\beta_1$  合金 (第二章で述べた合金 B) において、Co を含む 63.8 Ni-1 Co-Al  $\beta_1$  相合金と同様にマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果、擬弾性が観察された。
- (2) 本合金における形状記憶効果は、63.8 Ni-1 Co-Al 合金の場合と異なり、母相への逆変態に伴って生ずることがわかった。擬弾性は、 $M_s$  点以上で母相を変形する場合に見られた。
- (3) 62.8 Ni-Al 及び 63.8 Ni-Al 合金の変形に伴う表面組織を光学顕微鏡観察した結果、マルテンサイトの変形モードは基本的には、63.8 Ni-1 Co-Al 合金マルテンサイトの変形モードと一致していることがわかった。

変形軸 (圧縮軸方位) を同一にする 63.8 Ni-Al 合金のマルテンサイト晶及び母相の変形挙動を比較した結果、マルテンサイト晶を変形して得られる「変形マルテンサイト」と母相からの SIM とは必ずしも一致しなかった。この結果と Cu-基  $\beta$ -黄銅型合金の変形挙動との比較検討がなされた。

- (4) 第 5 章で述べた 63.8 Ni-1 Co-Al  $\beta_1$  相合金、及び Co を含まない Ni-Al  $\beta_1$  相合金の形状記憶効果と擬弾性の結果の比較検討を基に、また従来からの形状記憶効果、擬弾性についてのモデルとも比較検討の上、新しいモデルが提案された。

## 第7章 18-8ステンレス鋼のマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果

### 第1節 緒 言

#### 1-1 はじめに

本章及び次章(第8章)ではFe基合金のマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果について述べる。第4章で述べたように、形状記憶効果は、著者の見解によれば、マルテンサイト変態をする合金或いは金属に共通して出現すると考えられる。逆変態の際に実現される変形の回復量の多少(完全か不完全か)によって、「真の」形状記憶効果とそれ以外のもの、とに分ける見解(例えば〔45〕)もあるが、著者はこの見解を採らない。工業上の実用的観点から、完全形状回復が「望まれる」現象であったとしても、「完全」か「不完全」かは形状記憶効果の本質を区別するものではない。両者の差は、試料を変形した際に含まれる「熱的に回復可能な変形モード」の量の差によるものと考えられるからである。従って形状記憶効果の原因の究明は、「熱的に回復可能な変形モード」とは何か、をそれぞれの合金において見出すことにあると言えよう。

本章で以下に示す18-8ステンレス鋼における形状記憶効果は、「部分的」形状記憶効果を示す典型的な例である。Fe基合金においては、この他Fe-Ni<sup>(42)</sup>、Fe-Mn<sup>(45)</sup>、1kh18N10T鋼<sup>(68)</sup>等々において形状記憶効果が出現するが、いずれも $\beta$ -黄銅型合金マルテンサイトと異なり、形状回復は不完全である。従って、Fe基合金における形状記憶効果の研究は、形状回復を担う「熱的に回復可能な変形モード」は何か、回復を阻げる原因(変形モード)は何か、また、マルテンサイト変態のモード自体と形状記憶効果との関係はどうか、等々を明らかにするものでなければならない。

#### 1-2 : 18-8 ステンレス鋼のマルテンサイト変態について

実用合金である18-8ステンレス鋼は室温においてはオーステナイトであるが、1000℃前後の高温から焼入れた後、室温か或いはそれ以下の温度で変形することによりマルテンサイト相が生ずることはよく知られている。また、液体窒素温度以下に長時間置くと等温マルテンサイト変態(isothermal martensitic transformation)が生ずる。18-8ステンレス鋼のマルテンサイト変態の最初の系統的な研究はB. Cina<sup>(69)</sup>、H. Otte<sup>(70)</sup>によるものがある。前者によれば、マルテンサイト相はB.C.C構造を有する $\alpha'$ 相であり、後者によれば、更に $\alpha'$ に加え、hcp構造を有する $\epsilon$ 相が形成される。西山ら<sup>(72)</sup>は電子顕微鏡により、変形により生じるマルテンサイト相の結晶構造を詳しく研究し、 $\alpha'$ (Bcc)と $\epsilon$ (hcp)マルテンサイト相を確認し、変形量が少ない場合には $\epsilon$ 相が生じ、変形量が増大すると $\alpha'$ 相が生じることを報告している。また、藤田、上田<sup>(72)</sup>は $\epsilon$ 相(hcp)の形成過程について興味ある研究を報告し、pile-upした転位の交叉迂りの結果、cross-slip面上に積層欠陥が全体として規則正しく2層毎に積み重なることにより

$\epsilon$ 相が形成されることを示唆した。この他にも、18-8ステンレス鋼のマルテンサイト変態に関する研究は数多くあるが、18-8ステンレス鋼の形状記憶効果に関しては、著者らの研究<sup>(43)</sup>が最初であった。

本章では、先ず、18-8ステンレス鋼における形状記憶効果の特徴を述べ、変形(変態)モードと形状記憶効果との関連を、逆変態過程の電子顕微鏡直接観察、光学顕微鏡観察の結果から検討しようとするものである。

## 第2節 実験方法

実験に用いた18-8ステンレス鋼は、市販(川崎製鉄)の0.05mm厚の薄板である。この板から巾5mm、長さ50mmのリボンを切り出し、石英管中に真空封入し、1000~1050℃×1hrの焼鈍を行なった後、空冷或いは水冷した。このリボンを更に液体窒素中で曲げ或いは引張変形により変形し、マルテンサイトを生ぜしめた後、液体窒素中から引き上げ、加熱による変形回復の過程を写真撮影及び試料に描かれたゲージ長の変化の測定により観察した。また、変形回復に伴う組織変化を、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により観察した。なお用いた試料の化学組成は第7-1表に示す如くである。

第7-1表 18-8ステンレス鋼の化学組成(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	Fe
0.06	0.05	1.45	0.036	0.015	0.08	9.59	18.77	0.002	Bal

電子顕微鏡試料は、変形後なるべく新鮮な状態で観察を開始しなくてはならないため、予めジェット法により孔をあけておき、液体窒素中で約1%の引張加工を加えた後切り出し、直ちに電子顕微鏡試料ホルダーに装着し、電顕内で、室温から約400℃まで加熱しながら直接観察した。この場合変形量は、引張治具のネジのピッチから換算した試料全体の長さの変化(約1%)であり、観察部分の変形量は孔の部分での応力集中が大きいと考えられるため不明であることを断っておく。

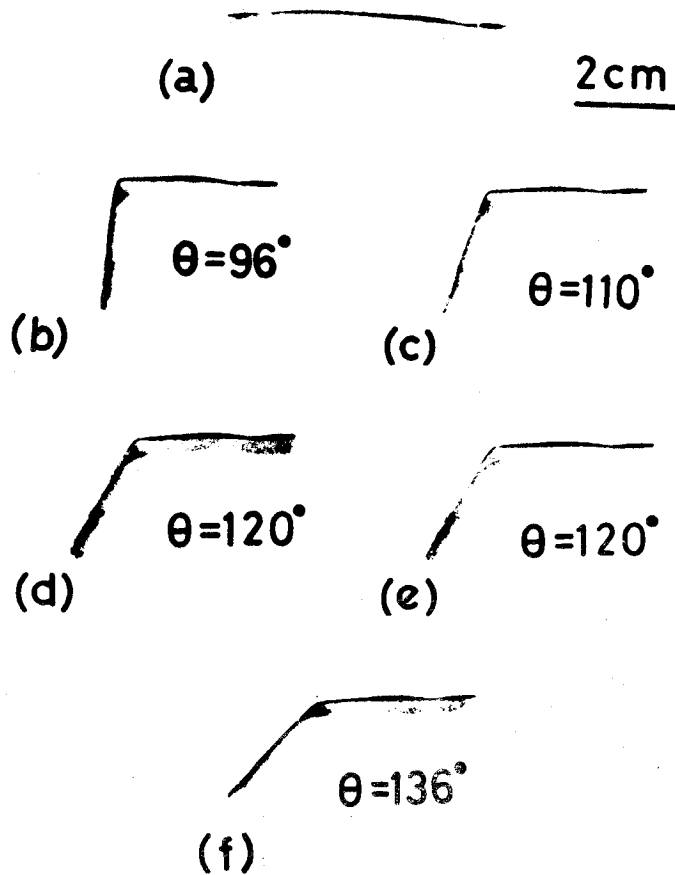
## 第3節 実験結果

### 3-1 形状回復過程の巨視的観察

第7-1図は18-8ステンレス鋼の形状記憶の様子を示す。

1000℃から空冷された試料は最初7-1(a)に示すような形をしている。この試料を液体窒素中で約90°の角度に曲げる。これを空气中に引き上げて、時間の経過と共に(即ち温度の上昇と共に)写真に撮影したのが1(b)~(f)である。同形状の別の試料にAC熱電対を点溶接し、液体窒素中に浸し、空气中に引き上げ、時間の経過と共に温度の変化を測定し、7-1図の各図に対応する温度を求めた。温度と時間は以下に記す通りである。





第7-1図：18-8ステンレス鋼における形状記憶効果。

(a) 空冷状態の試料形状。(b) 液体チッ素中で約  $90^\circ$  に曲げ空気中に取り出した直後の形状

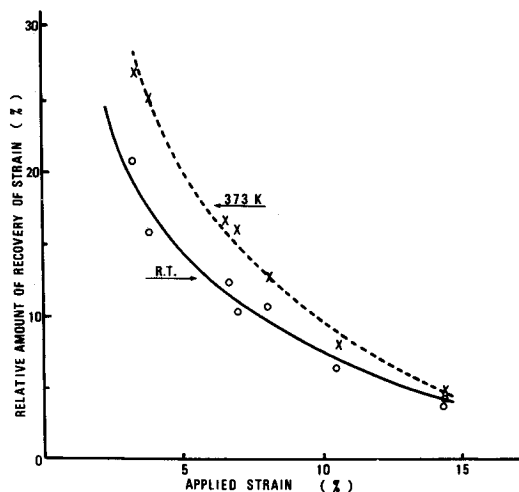
(2秒経過、温度は  $-186^\circ\text{C}$  と算定)。(c) 7秒後、 $-70^\circ\text{C}$ 、 $\theta = 110^\circ$ 。

(d) 72秒後、 $12^\circ\text{C}$ 、 $\theta = 120^\circ$ 。(e) 332秒後、 $13^\circ\text{C}$ 、 $\theta = 120^\circ$ 。

(f)  $100^\circ\text{C}$  の湯に5分浸漬後、空気中に取り出した後の形状。 $\theta = 136^\circ$  に回復。

1(b)は空気中に引き上げ直後(約2秒経過)。 $-186^\circ\text{C}$ で、曲げ角度  $\theta = 96^\circ$ 。1(c): 7秒経過、約  $-70^\circ\text{C}$ 、 $\theta = 110^\circ$ 、1(d): 72秒後、約  $12^\circ\text{C}$ 、 $\theta = 120^\circ$ 、1(e) 約5分(332秒)後、 $13^\circ\text{C}$ 、 $\theta = 120^\circ$ 。室温では、ほぼ1(e)の状態が飽和値であった。次にこれを  $100^\circ\text{C}$  の湯に5分間浸し、室温に冷却後撮影、1(f)、 $\theta = 136^\circ$  と更に回復した。 $100^\circ\text{C}$  以上の油浴中で加熱しても、これ以上の巨視的変形回復は観察されなかった。第7-1図から明らかのように、この形状回復は部分的である。これは、18-8ステンレス鋼では、 $\beta$ -黄銅型合金と異なり、変形の際、熱的不可逆過程である $\gamma$ りを含むことが第一に考えられよう。

第7-2図は形状記憶効果に伴う歪回復量が、初めの歪量に依存することを示す実験結果である。



第7-2図：18-8ステンレス鋼における形状記憶効果。

最初の変形量(%)に対する歪回復率(%)を示す(詳細は本文参照)。

予め試料にナイフエッジで細い線を描き、試料を引張治具にセットし、液体窒素中で適当な引張歪を与え、室温中、及び100℃に加熱した時の標点間の距離の変化を測長顕微鏡で測定し、歪量及び歪回復量を測定した。変形を低温で行なわねばならないという条件のため、測長は次の様な制限下で行なわれた。即ち、最初の歪量の測定は、-196℃ではなく、約-20℃での標点間距離の測定結果、しかも試料を引張治具(これは簡便な小型の手廻しの治具である)からはずさず測定した結果から算出したものである。室温及び100℃の測定値は、試料を治具から注意深くはずした後室温に放置、充分温度が平衡に達した後(約5分間)、また100℃の湯に5分間浸漬後室温に冷却し、測長した結果から算出した。

最初に与えた歪量(%)を $\epsilon_0$ とすると、

$$\epsilon_0 = \frac{l_{-20} - l_0}{l_0} \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (7-1)$$

室温での歪回復率 $\Delta\epsilon_1$ (%)は、

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{l_{-20} - l_{RT}}{l_{-20} - l_0} \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (7-2)$$

100℃での歪回復率 $\Delta\epsilon_2$ (%)は、

$$\Delta\epsilon_2 = \frac{l_{-20} - l_{100}}{l_{-20} - l_0} \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (7-3)$$

となることは明らかである。ここで、 $l_{-20}$ ：-20℃での標点間距離、 $l_{RT}$ ：室温での標点間距離、 $l_{100}$ ：100℃での標点間距離(但し測定は室温)、 $l_0$ ：変形前の標点間距離(室温)である。

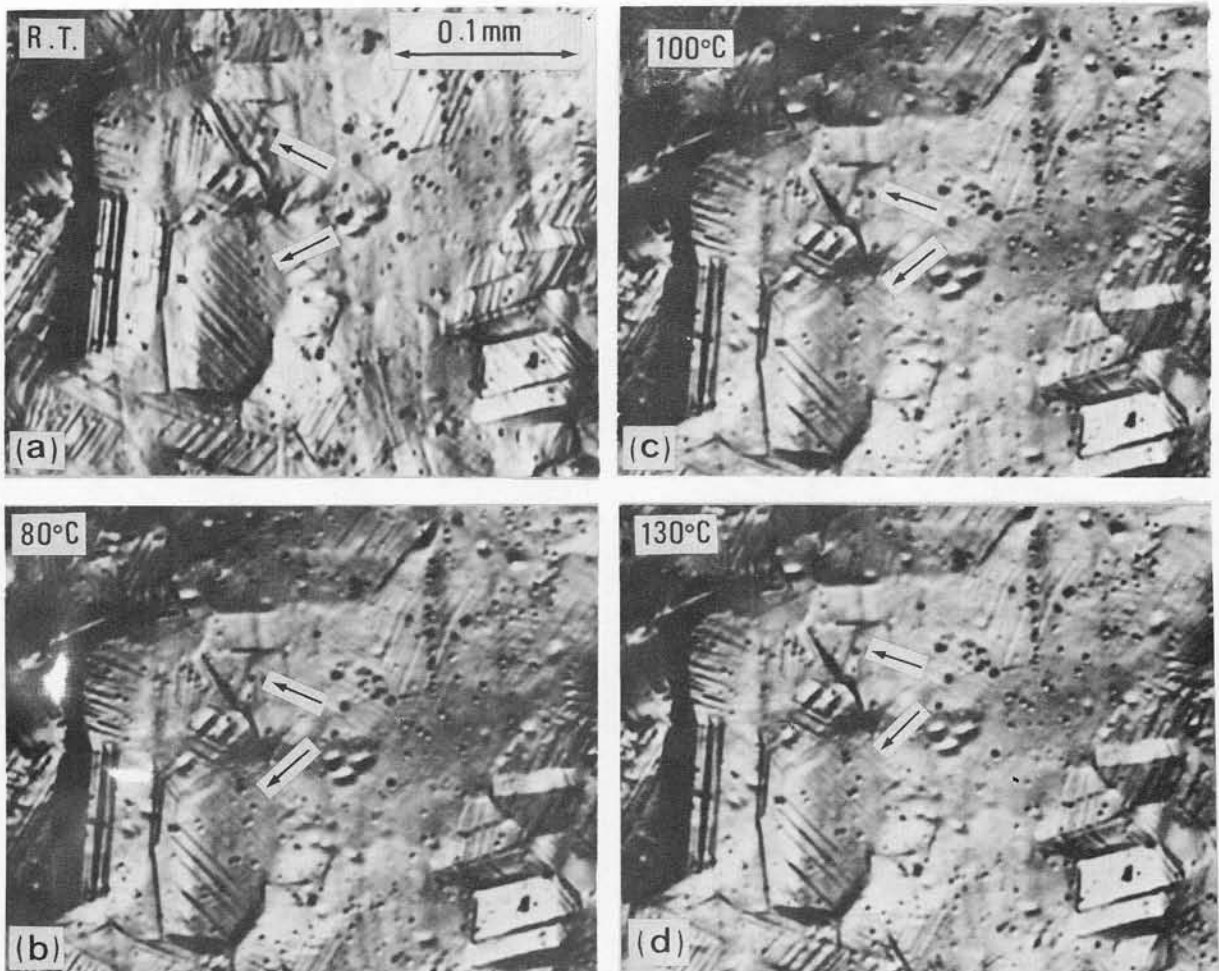
第7-2図から明らかな様に、歪回復率は初めの変形量が増大するにつれ減少する。この傾向は、室温までの回復率においても、100℃までの回復率においても変わらない。但し、歪量が、約15%を越えると、100℃に加熱した場合と室温までの場合との値の差が小さくなることもわかる。

永久磁石で、試料の磁性をしらべるという簡単な実験をすると、引張歪が約5%を超えると、強磁性を帯びることがわかった。これは、明らかに5%以上の変形により強磁性相 $\alpha'$ (bcc)マルテンサイト相が生成されたことを示している。

以上の観察結果は最初の変形量の増大に伴う歪回復率の減少の傾向は、変形モードに迂りが含まれることの他に $\alpha'$ 相の形成にも関係があることを示唆している。

### 3-2 光学顕微鏡観察

第7-3図は、液体窒素中で引張変形し、マルテンサイトを形成させた試料を室温から100℃以上に加熱した時の表面組織の変化を示す。7-1図に示した様に、本合金の形状記憶効果による形状回復は、-196℃の液体窒素から試料を引き上げると同時に開始し、温度の上昇と共に急激に回復が進行する。従って7-3図に示した室温の表面組織ではすでにかかなりの量のマルテンサイ



第7-3図：18-8ステンレス鋼の形状記憶効果に伴う表面組織の変化。(a)室温、(b)80℃、(c)100℃、(d)130℃の各温度で撮影。矢印の部分( $\epsilon$ 相)の変化に注意。

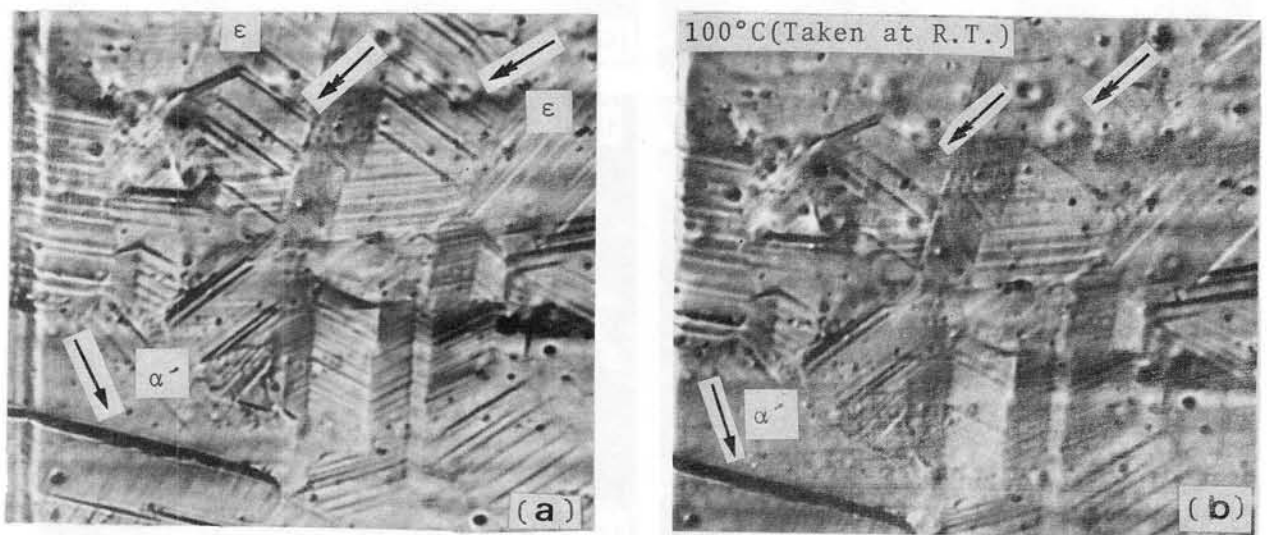
トが消えていると考えられるが、室温以上の温度においてもなお、歪の回復はある訳であるから、7-3図は形状記憶に伴う組織変化を観察していると見做せる。

7-3図の室温(R.T.) (7-3(a))の矢印の付近の細いすじは、迂り線の様でもあるが、Otte<sup>(70)</sup>が以前に示した $\epsilon$ 相であるとしたマルテンサイト組織とよく似ており、やはり変形により導入された $\epsilon$ 相と考えられる。80℃に加熱すると(7-3(b))、表面にあった多数のすじは徐々に減り始める。矢印の部分でR.T.の写真と比較すると、すじが多数消えているのが分かる。もしこのすじが迂り線ならば、無論このようなことは起り得ない。従ってこの「すじ」はやはり $\epsilon$ マルテンサイトを示すものであった、と結論できよう。同様に100℃(7-3(c))、130℃(7-3(d))と加熱することにより、徐々にではあるが、残っていたすじも細くなっているように見える。

第7-4図は、7-3図と同様な写真であるが、室温昇温後(a)、100℃昇温後(b)、いずれも写真は室温で撮影したものである。7-4図(a)の $\rightarrow$ 印で示される細いすじはやはり $\epsilon$ 相と思われるもので、7-4(b)、100℃昇温後は細くなるか、消滅しているのかが分かる。一方 $\rightarrow$ 印で示される巾の広い板状のものは、Otte<sup>(70)</sup>の写真と比較してみると $\alpha'$ 相と思われる。この $\alpha'$ 相は、しかし、100℃に加熱後も何の変化もないように見える。

7-3図及び7-4図の観察結果は、18-8ステンレス鋼の形状記憶効果は、 $\epsilon$ マルテンサイトの挙動に起因することを示していると言えよう。また $\alpha'$ 相は、形状回復の起因となり得ていないことも示している。

以上ことを更に確認するために、以下電子顕微鏡で、 $\epsilon$ 、 $\alpha'$ 両マルテンサイトを結晶学的にきちんと確認した上で、加熱に伴う両相の挙動を観察した結果を示そう。



第7-4図：18-8ステンレス鋼の形状記憶効果に伴う表面組織の変化。(a)室温、(b)100℃加熱後室温で撮影。

$\rightarrow$ の $\epsilon$ 相は7-3図同様、(b)では消滅しかかっている。 $\rightarrow\alpha'$ 相は100℃加熱後もなお存在する。

### 3-3 電子顕微鏡による18-8ステンレス鋼の逆変態過程の直接観察

ここではマルテンサイト相の逆変態過程を直接捉えることを目的としているため、マルテンサイト相の挙動にのみ着目した。実験方法の項で述べたように、電子顕微鏡観察の実験技術上の制約から、本実験では試料に与えた真歪量、特に観察部分の歪量、及び歪回復量、は不明である。また、観察温度は、電子顕微鏡の試料ステージとして加熱のみが可能なものを用いたので、室温以上約400℃迄の範囲である。

ジェット法により孔をあけ、液体窒素中で変形した後、孔の部分を電子顕微鏡で観察すると、試料中には多数の積層欠陥、 $\epsilon$ 相の他に多くの $\alpha'$ 相が同時に観察された。西山ら<sup>(71)</sup>の報告によれば、 $\alpha'$ 相は液体窒素中で約7%の加工によりはじめて観察されている。この値は合金の組成によってかなりの変動があると考えられるが、3-1項で述べたように、本合金では約5%の引張歪により、 $\alpha'$ 相が形成された。従って、観察している孔の付近では、少なくとも5%以上の引張歪に相当する変形を受けていると考えても良いであろう。

以下に述べる観察結果は、以上の状態から出発した、マルテンサイトの逆変態過程であることを断っておく。

#### (i) 積層欠陥の挙動

第7-5図は変形により $\gamma$ (fcc)相中に導入された積層欠陥(以後これを $SF_{\gamma}$ と記そう)が加熱により消滅することを示す写真である\*。

室温で $\gamma$ 相中に巾広く拡張している $SF_{\gamma}$ は(7-5(a)矢印の部分を目ししよう)、温度上昇につれ次第にその巾を縮めつつ消滅する。7-5(b)は280℃で7-5(a)と同一視野から得た写真であるが、矢印の部分にはもはや $SF_{\gamma}$ のフリンジはなく、転位のみが見える。以上のことは、 $SF_{\gamma}$ エネルギーが温度の上昇に伴い、増加することを示しているものと言えよう。

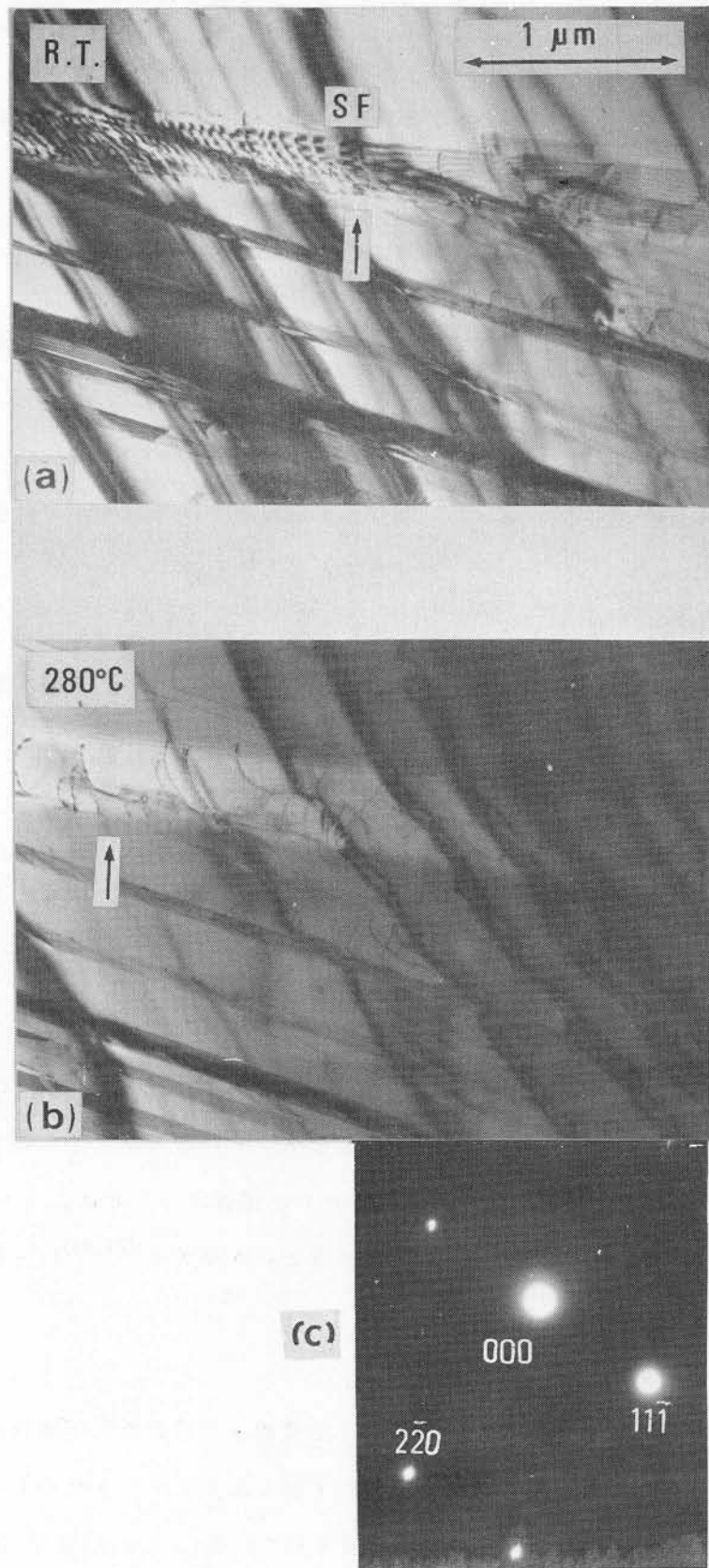
ところで、 $SF_{\gamma}$ が温度上昇と共にその巾を縮め、消滅することは、 $\epsilon$ 相の形成が $SF_{\gamma}$ の(全体としての)規則正しい積み重なりの結果生ずるというモデル<sup>(72,66)</sup>から類推すると、逆に、 $\epsilon$ 相の消滅(逆変態)の素過程と考えられる。

#### (ii) $\epsilon$ 相の逆変態過程

第7-6~7-8図は $\epsilon$ 相の加熱による消滅(逆変態)の過程の電子顕微鏡観察結果を示す。

第7-6(a)は室温での透過電顕像であるが、 $\epsilon$ 相と記したバンド状のものが $\epsilon$ (hcp)相である。右上の $\alpha'$ は、 $\alpha'$ (bcc)相であることが確認されている。7-6(c)は7-(a)の制限視野回折写真であるが、hcp相の存在を示す回折図形が得られている。 $\bar{1}1 \cdot \bar{1}\epsilon$ 斑点を用い暗視野像を撮る

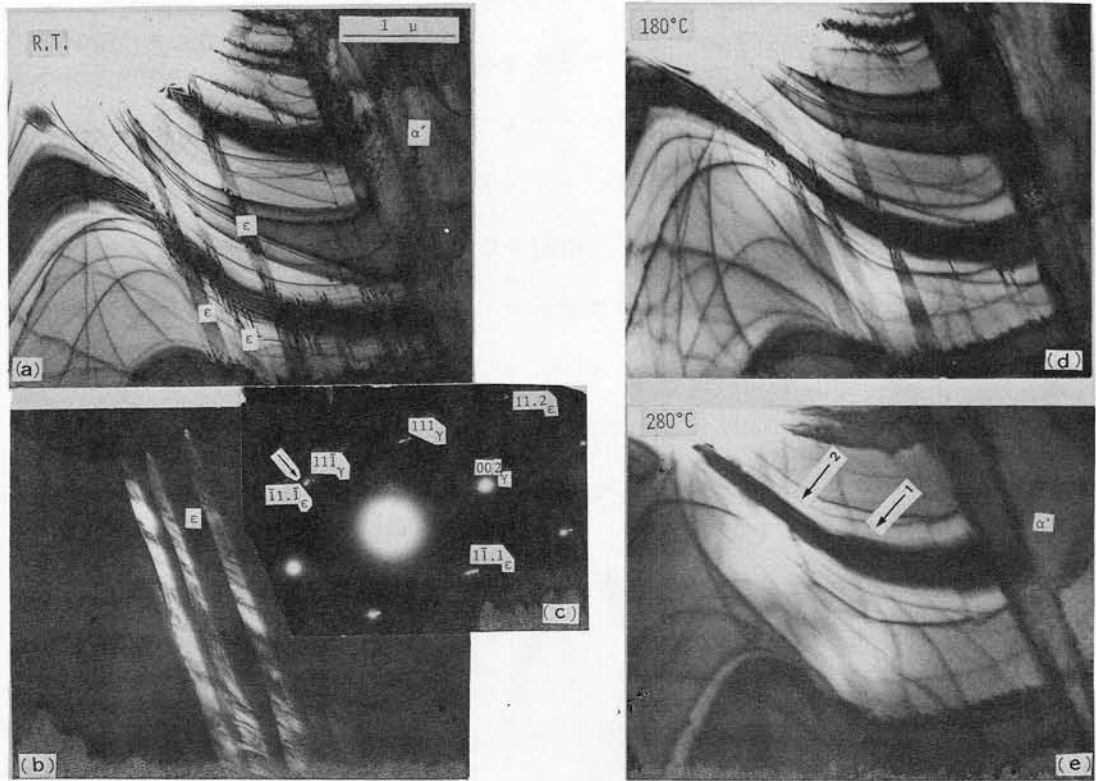
\*注： $\gamma$ 相中に変形により導入された $SF_{\gamma}$ と $\epsilon$ 相とを透過写真から見分けるのは困難である。もし $\epsilon$ 相が非常に薄いと、 $SF_{\gamma}$ の積み重なった像と区別はできない。 $\epsilon$ 相の確認は、制限視野回折写真に、hcp構造を示す回折斑点が出現することによらねばならない。第7-5図は7-5(c)に示すように、hcpの斑点はない。従ってこの写真では、矢印の部分のフリンジを示すものは $\epsilon$ 相でなく、 $SF_{\gamma}$ と結論した。



第7-5図：18-8ステンレス鋼の形状記憶効果に伴う内部組織の変化。透過電顕写真

(a)室温、矢印の部分の積層欠陥に注意。(b)280℃、SFは消滅している。(c)制限視野回折写真  
(矢印の付近を囲んである)、 $\gamma$ 相のみの回折像である。





第7-6図：加熱による $\epsilon$ 相の変化。(a)透過電顕写真(室温)。 $\epsilon$ 相に注意。(b) $111_{\gamma} \cdot \bar{1}\bar{1}\bar{1}_{\epsilon}$  斑点による暗視野像、 $\epsilon$ 相が反転していることにより、(a)の $\epsilon$ と記したすじが $\epsilon$ 相であることがわかる。(c)制限視野回折写真。 $\gamma$ 相に加え $\epsilon$ 相の回折斑点が存在する。(d)180°C、 $\epsilon$ 相は徐々に消滅しはじめる。(e)280°C、 $\epsilon$ 相は殆んど消滅したのがわかる(矢印1)。いずれの写真も $\alpha'$ 相は変化がない

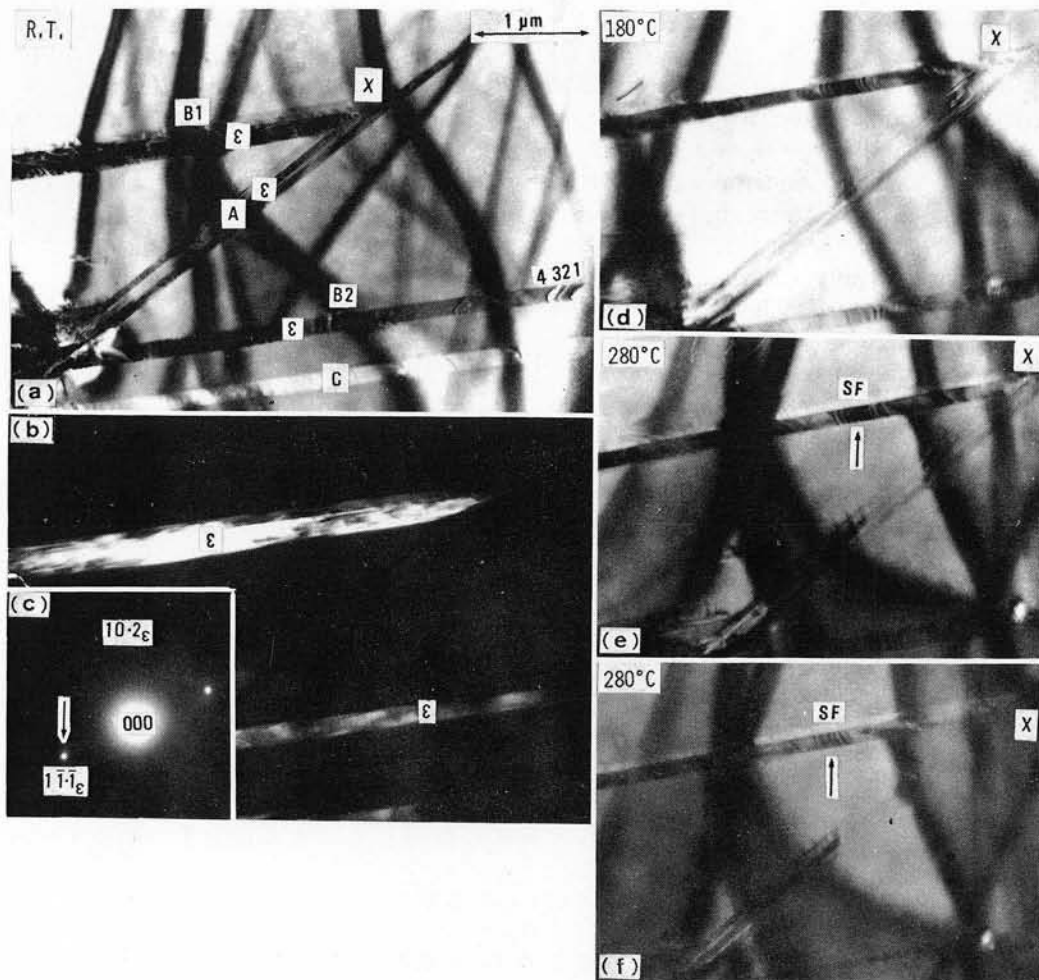
と、7-(b)の如くとなり、(a)の中にみられたバンド状のものが明らかに $\epsilon$ 相であることが確認できる。

7-6(a)、7-6(b)をよくみると、 $\epsilon$ 相中に多くの転位が見られ、また積層欠陥フリッジも見られる。このことは、 $\gamma$ 相から $\epsilon$ 相が形成される機構に関連しているものと思われる。 $\gamma$ 相の $SF_{\gamma}$ が二層おきに規則正しく積み重なってhcp( $\epsilon$ )となる訳であるが、実際には全体としてhcp構造になるのであって常に規則正しく二層おきに $SF_{\gamma}$ が重なるのではない。二層おきの規則正しい積み重なりからはずれた部分(層)は、言わば積み残された欠陥として、hcp相中の積層欠陥( $SF_{\epsilon}$ )となる訳である。

6-(a)、6-(b)にはこれが示されていると言えよう。さてこの試料を電顕内で徐々に加熱してゆくと、 $\epsilon$ 相中の転位や $SF_{\epsilon}$ は活発に動きはじめ、 $\epsilon$ 相の様相(コントラスト、フリッジ)が激しく変る。やがて次第に $\epsilon$ 相の厚み(写真では巾として現われる)、長さが減少し始める。第7-6(d)は180°Cに加熱した場合の写真である。7-6(a)の右下に存在した多数の $\epsilon$ 相は殆んど消え、中央の部分の $\epsilon$ 相も細くなっている。280°Cに加熱すると7-6(e)に見られるように中央の部分

の  $\epsilon$  相も殆んど消失している。ところで、この  $\epsilon$  相の消失の写真を、加熱による試料方位の部分的回転等によって生じた回折条件の変化に帰すことも考えられるが、これはたとえば、6(e)の矢印の部分の bend contour を見れば判別できる。つまりこの部分は  $\gamma$  相の Bragg 条件を満足している部分と言えるので、もしこの部分に別の相である  $\epsilon$  相が存在するとしたら6(a)にみられるように、bend contour に不連続を生じる筈である。6(e)では矢印 2 の部分に僅かに像の乱れが見られる位で他所では見られない。従って7-6(e)では確かに 280 °C までの加熱により  $\epsilon$  相が消滅したことを示していると結論できる。なお、6(a)、6(e)においては、 $\alpha'$  と記した部分は変化が生じていない。 $\alpha'$  相の挙動はまた独立の写真で詳しく示すことにする。

第7-7図は、7-6図と同様に変形により導入された  $\epsilon$  相の加熱による消滅の過程を示す。



第7-7図：加熱による  $\epsilon$  相の変化。(a)室温。B1, B2はいずれも、暗視野像(b)および制限視野回折写真

(c)により  $\epsilon$  相であることが確認されている。Aもまた  $\epsilon$  相と考えられる。B2の先端1~4の部分に注意。ここは  $\epsilon$  相というよりは SF  $\gamma$  である。またA, B1の交差するX点に注意。(d) 180 °C, B1, B2とも巾が減少している(厚さが減じていることになる)。(e) 280 °C, B1は更に細く(厚さが更に減じる)になっている。矢印の部分には SF  $\gamma$  のコントラストが見える。(f)更に 280 °Cで約20分経過。X点でAの拘束を解かれたB1は左側に今度は短くなりつつある。B2はこの間殆んど消滅。A, B異なる方位(兄弟晶)であるにも拘らず、同一の  $\gamma$  相に変態していることに注意。



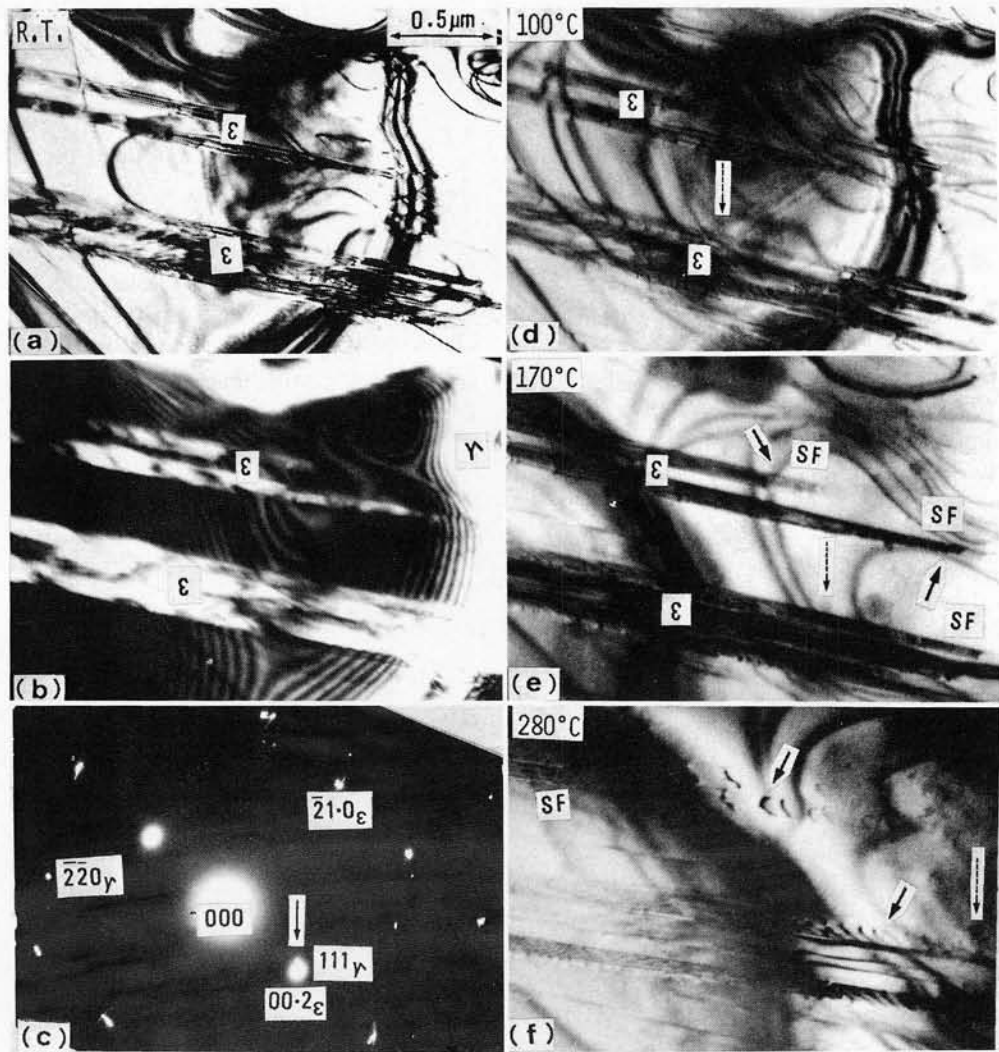
7-7(a)の写真を横切るすじ B1、B2 は  $1\bar{1}\cdot\bar{1}_e$  斑点(7-7(c)図：制限視野回折写真)による暗視野像(7-7(b))で  $\epsilon$ 相と確認された。今 B2 と記した  $\epsilon$ 相の先端に注意しよう。この先端、1、2、3、4と番号を付してある部分は  $\epsilon$ 相と  $SF\gamma$ との関連がよくわかる興味ある写真である。即ち、先端1は  $SF\gamma$ 一層、2は二層重なった部分であるが、3の部分はフリッジが消失している。 $SF\gamma$ が三層重なると、積層の順序は元に戻り、 $SF\gamma$ の無い状態と等価になるために生ずる現象であることはよく知られている。4では再び4層の  $SF\gamma$ が形成され、1と同じフリッジコントラストを示すようになる。7-7(b)の暗視野像が示すように、B2は明らかに  $\epsilon$ 相である。 $\epsilon$ 相の  $1\bar{1}\cdot\bar{1}$ 斑点による暗視野像ではしかし、先端の部分は光らない。従って、1~4の部分は  $SF\gamma$ の積み重なり( $\epsilon$ 相になっていない)であることがわかる。B2の下にある白い帯状のすじは多分室温に至るまでに消滅した  $\epsilon$ 相の“ゴースト”ではないかと思われる。ところどころに  $SF\gamma$ が残存するのが見える。以上の他 A と記されるすじもまた  $\epsilon$ 相と思われる。

この試料を電子顕微鏡内で加熱すると、 $\epsilon$ 相が消滅するのが観察される。7-7(d)は  $180^\circ\text{C}$ に加熱した場合である。B1の巾(従って厚さ)が狭くなり、B2が縮少し、 $SF\gamma$ となりつつあるのが見える。更に  $280^\circ\text{C}$ に加熱すると(7-7(e))、Aも長さを縮少し、AとB1の交点Xで止められていたB1の先端が解放され、B1の長さも縮みはじめるのが見える。B1の矢印の部分には、 $SF\gamma$ と思われるフリッジが見える。 $280^\circ\text{C}$ で更に時間が経つと、B2は殆んど消滅し、B1の先端はX点から完全に離れ、矢印で示されるように  $SF\gamma$ の積み重なり、といった様子を呈するに至った(7-7(f))。Aもまた更に細く、短くなっている。ここで注目すべきことは、A、B1(B2)と方位を異にする  $\epsilon$ 相が消滅する場合、それらが同一の方位の母相( $\gamma$ )から形成されているのなら、逆変態に際しても、元の同一方位の母相( $\gamma$ )に戻り、兄弟晶が別々の方位の母相に戻るのではない、ということである。

第7-8図もまた  $\epsilon$ 相の消滅の過程を示す電子顕微鏡写真である。7-8(a)で写真を横切って横に伸びるすじは、制限視野回折写真7-8(c)、の  $00\cdot2_e$ 斑点による暗視野像(7-8(b))から  $\epsilon$ 相と確認された。これが加熱によりどう変化するかを、7-8(a)の矢印の部分に注目して、示そう。 $100^\circ\text{C}$ に加熱すると、写真7-8(d)では殆んど変化がないように思われるが、電顕観察中  $\epsilon$ 相内部では、多数の転位、 $SF\epsilon$ が激しく動くのが見える(7-8(d))。更に  $170^\circ\text{C}$ に加熱すると、 $\epsilon$ 相の先端は(矢印の部分)、 $SF\gamma$ となり、 $\epsilon$ 相の長さも縮少し始める(7-8(e))。 $280^\circ\text{C}$ で約30分間経過後観察すると、 $\epsilon$ 相そのものも殆んど消滅し、 $\epsilon$ 相があったところには、転位、及び、 $SF\gamma$ のみが見える。

第7-8図の観察結果は、 $\epsilon$ 相の逆変態の過程の興味深い事実を与えていると思われる。即ち、 $\epsilon$ 相は加熱により、

$\epsilon \rightarrow SF\gamma \rightarrow \text{dislocation}$  の順序で消滅し、 $\gamma$ 相に逆変態する。

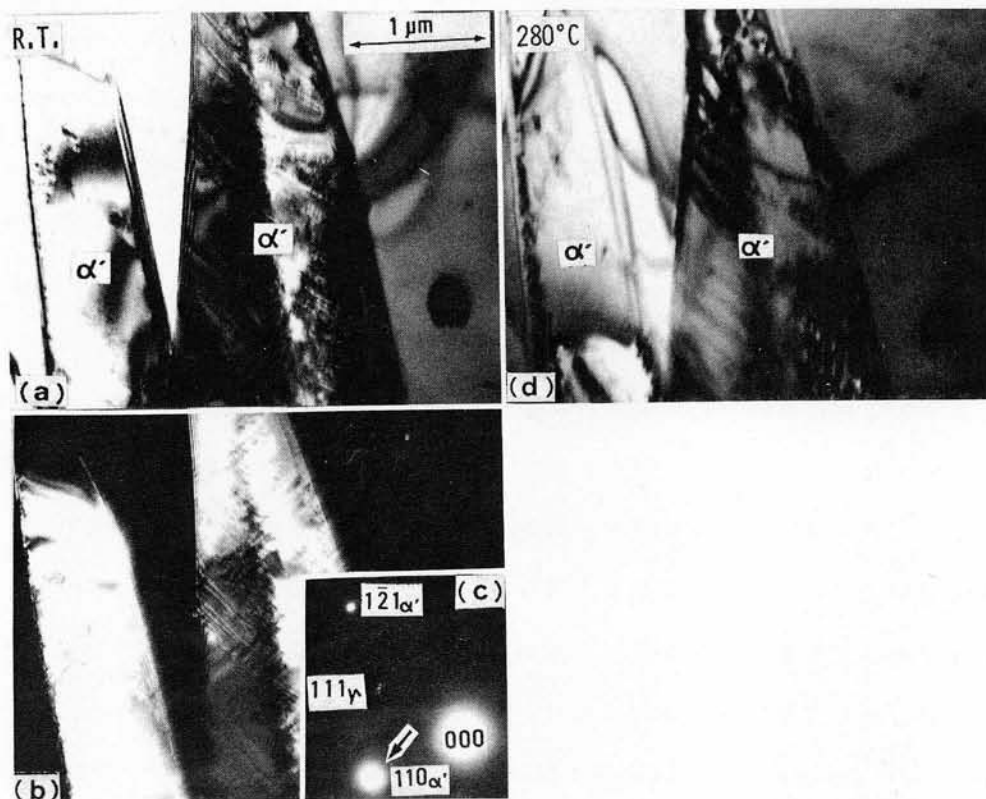


第7-8図：加熱に伴う $\epsilon$ 相の変化。

- (a) 室温、横に走るすじは $\epsilon$ 相、矢印の部分に注意。(b) 暗視野像、(c)の回折写真の $00\cdot 2_{\epsilon}$ 斑点による。
- (d) 100°C、 $\epsilon$ 相には変化がないように見えるが、観察の途中、 $\epsilon$ 相中の部分転位(積層欠陥)が激しく動いているのが見られた。
- (e) 170°C、 $\epsilon$ 相は短くなり、矢印の部分に積層欠陥のコントラストが見えるようになる。
- (f) 280°C、 $\epsilon$ 相は殆んど消滅し、積層欠陥( $SF_{\gamma}$ )となるか、または更にその $SF_{\gamma}$ も消滅し、完全転位となる(矢印の部分に特に顕著)。

第7-9図は、 $\alpha'$  (bcc) 相の加熱による変化を観察したものである。7-9(a)の中央にあるヤリ型の相は、回折写真(7-9(c))の $110\alpha'$ 斑点による暗視野像(7-9(b))から $\alpha'$ 相であることが確認された。この試料を280°Cまで加熱して観察したのが7-9(d)であるが、 $\alpha'$ 相の先端部も、巾も全く変化していないことがわかる。従って $\alpha'$ 相は少なくともこの温度範囲(~280°C)までは逆変態をしないことが明らかとなった。

これは、18-8ステンレス鋼の形状記憶効果が殆んどもっぱら、 $\epsilon$ 相の逆変態により、 $\alpha'$ 相は変形(歪)回復に寄与しないことを示していると考えられる。



第7-9図：加熱に伴う $\alpha'$ 相の様子

(a) 室温、(b) 暗視野像、(c) の回折写真の  $110 \alpha'$  斑点による。

(d)  $280^\circ\text{C}$ 、(a) の室温の状態と殆んど変わらない。

#### 第4節 考 察

##### 4-1 形状記憶効果と $\epsilon$ 相の逆変態との関連について

ここで、形状回復の過程と $\epsilon$ 相の逆変態時の挙動について考えよう。

第7-7図で見たように、相異なる方位を持つ $\epsilon$ 相の兄弟晶は、逆変態に際しそれぞれが別々の方位の $\gamma$ 相(母相)に戻るのではなく、元の同一の方位の $\gamma$ 相に戻る。この事実は、変形により形成された $\epsilon$ マルテンサイトは元の結晶方位を記憶していることを示している。このことが、18-8ステンレス鋼の形状記憶効果の原因(origin)となっていると考えられる。マルテンサイト相の「結晶方位の記憶」効果、は第4章で述べたように、最も典型的には熱弾性型マルテンサイト変態を生ずる $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金に出現する。 $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金では、形状記憶による変形回復はもし初めの変形量が小さければ(ある限界以下: 多くの場合容易塑性流動域以下)、ほぼ完全である。一方18-8ステンレス鋼では不完全であった。この両者の相異の原因は何にあるのであろうか。

まず初めに、18-8ステンレス鋼における $\epsilon$ 相の形成過程そのものについて検討しよう。藤田らの考えによれば<sup>(72)</sup>、18-8ステンレス鋼では、 $\epsilon$ 相は次のような過程を経ながら形成される。

即ち、primary 迂り面上を動いてきた転位が何かある障害物に当たり、pile-up すると、そこで二次迂り面に交差迂りを生じるが、その時、積層欠陥を二次迂り面上に拡張しつつ転位が動く。次々に障害物に当たった転位は、同じ二次迂り面上を、前の  $SF\gamma$  面より上の面に交差迂りを起し、更にこれもまた  $SF\gamma$  を形成しつつ動く。このように次々と交差迂りを生じる結果、交差迂り面上に、全体として二層おきに  $SF\gamma$  が入った部分が形成され、その部分は  $\epsilon$  相となる、というのである。今、このモデルが正しいとすると、一次 (primary) 迂り面上を転位が動くことによって生じた変形は、たとえ二次迂り面上に形成された  $\epsilon$  相が熱エネルギーを受け、収縮し、7-8 図で見たように完全転位となったとしても、戻ることはない。従って最初の一次迂り面上の転位の動きの部分だけ、18-8 ステンレス鋼では熱的不可逆過程となることが予想される。これが、18-8 ステンレス鋼で見い出された形状記憶効果が部分的である一つの理由と考えられよう。

しかしながら、部分転位の拡張及び二層毎の  $SF\gamma$  の積み重なり、という  $fcc \rightarrow hcp$  変態の機構そのものは、決して非可逆過程ではない。

Delaey ら<sup>(66)</sup> は、最近 9 R 構造等の複雑な積層構造を持つマルテンサイトは、 $fcc$  積層構造に積層欠陥を規則正しく導入することにより形成されると考えられるが、その際、非可逆的な迂りを伴うことを意味しない、と述べている。唯木ら<sup>(73)</sup> は、完全な形状回復性を示す。 $\beta$ -Cu Zn 合金の 9 R マルテンサイトには多数の積層欠陥が存在することを見い出している。従って積層欠陥の存在 (即ちこれは、マルテンサイト変態の際の格子不変変形の補足シアアが積層欠陥を形成することを意味する) は形状記憶を抑えるものではないことを意味している。この  $\beta$ -Cu Zn 合金では、 $M_f$  点以下での変形が、 $A_f$  点以上で完全に消失する訳なので、18-8 ステンレス鋼の場合と異なるが、もし  $M_f$  点以下での変形が、積層欠陥 (= 部分転位) の動きによると考えれば、このプロセスに伴う転位の運動は熱的に可逆的であると言える。Wayman<sup>(74)</sup> もまた最近、唯木らの実験結果を考察し、“変態による部分転位” (transformation partials) の迂りによる変形は可逆的であろう、と推論している。

上に述べたように、18-8 ステンレス鋼では、転位の拡張 ( $SF\gamma$  の形成)、 $SF\gamma$  の積み重なりという過程は  $\gamma \rightarrow \epsilon$  への素過程と考えられるが、この過程は、 $\beta$ -黄銅型合金のマルテンサイト中に見られる部分転位による変形と全く同様に、熱的に可逆的であると見て何ら差しつかえないであろう。実際、第 7-8 図に示したように、逆変態の際には、 $\epsilon$  相は、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の際と逆方向に、しかし同じ過程を経て、 $\gamma$  相に戻る。即ち、

- (i)  $\epsilon$  相の自由端は加熱により縮み始め、 $\epsilon$  相の厚さは減少し始める。
- (ii) 更に加熱すると、 $\epsilon$  相の先端はもはや  $\epsilon$  相ではなく、一枚或いは数枚の  $SF\gamma$  の不規則な積み重なりとなる。
- (iii)  $\epsilon$  相は消失し、 $\epsilon$  相のあったところには、不規則に積み重なった  $SF\gamma$  とか或いは一枚の  $SF\gamma$

が存在する。

(iv)  $SF\gamma$  も加熱により巾を縮め最後には一本の(完全)転位となる。

従って、もし逆変態後の母相( $\gamma$ 相)の転位密度が、変形(変態)以前の母相の転位密度と全体として等しいならば、 $\epsilon$ 相の形成に伴う変形は全体として回復することになるであろう。勿論、変形の進行がすべて $\epsilon$ 相の形成によるものとは考えられないので、以上のことを確認することは困難であろう。

#### 4-2 18-8ステンレス鋼の「不完全」形状記憶効果の原因について

4-1で述べた $\epsilon$ 相形成の過程に含まれる不可逆過程の他に、18-8ステンレス鋼にあっては、他にもいくつかの「不完全」形状記憶効果の原因がある。

形状記憶効果の形態は主として変形モードに依存することは、第4章でも述べた通りである。

18-8ステンレス鋼を、 $M_d$ 点以下で変形すると、次の様な変形モードにより変形が進行すると考えられる。即ち、(i) $\epsilon$ 相の形成と成長、(ii) $\alpha'$ 相の形成と成長(特に強変形の場合)、(iii)迂り。これらの中で、(ii)及び(iii)が、形状の不可逆的部分に対応する変形モードであることはよく理解できよう。

「完全」形状記憶効果を示す $\beta$ -黄銅型合金とは対照的に、18-8ステンレス鋼では、母相 $\gamma$ は容易に迂りによって変形が進行する。従ってこの迂りによる変形の部分は、形状回復を示さない。また18-8ステンレス鋼では、 $\alpha'$ マルテンサイト相は、第7-9図に示したように、約300°Cまで加熱しても、大きさ、形状とも変化しない。従って $\alpha'$ 相もまた形状回復に寄与しないであろう。また、市販18-8ステンレス鋼では、 $\alpha'$ 相の $A_f$ 点は $\epsilon$ 相の $A_f$ 点より遙かに高く、更に300°C以上で焼戻しすると、 $\alpha'$ 或いは $\gamma$ 中にカーバイドが析出すること、はよく知られている(例えば文献<sup>(69)</sup>を見よ)。従って $\alpha'$ の $A_f$ 点以上に加熱した場合には、 $\alpha'$ と $\gamma$ の格子対応はカーバイドの析出に伴う原子の拡散により崩れ、 $\alpha'$ の逆変態に伴う形状回復は殆んど期待できないであろう。第7-2図で示したように、 $\alpha'$ 相が形成される歪領域で、形状回復が減少することは、上の考察を裏づけるものであろう。

しかしながら、この $\alpha'$ 相の特別な振舞は、18-8ステンレス鋼に特有のものと思われる。Fe-30Ni合金においては、永沢<sup>(42)</sup>が示したように「部分的」形状回復が生じるが、この形状記憶効果は明らかに $\alpha'$ 相の逆変態による。また第4章で述べたように、西山はすでに1934年にFe-30Ni合金において、マルテンサイト( $\alpha'$ )と母相( $\gamma$ )との間に「結晶方位」の「記憶効果」があることを報告している<sup>(51)</sup>。

なお、Ahlers<sup>(75)</sup>は最近、マルテンサイト変態の機構に関する原子の動きのモデルを提唱し、その論文中で、Fe合金のfcc $\rightarrow$ bcc(or bct)マルテンサイト変態においては、正変態と逆変態とは完全には同じ経路を通らないことを示した。そこからAhlersは、Fe合金の形状記憶効果

はマルテンサイト変態の機構そのものから不完全となると主張しているが、この議論は  $\alpha'$  マルテンサイトには当てはまるが、 $\epsilon$  相については当てはまらない。 $\epsilon$  相の形成の機構そのものは、すでに上に述べたように、正変態、逆変態は互いに逆きの全く同一の経路を進むからである。

## 第5節 結 論

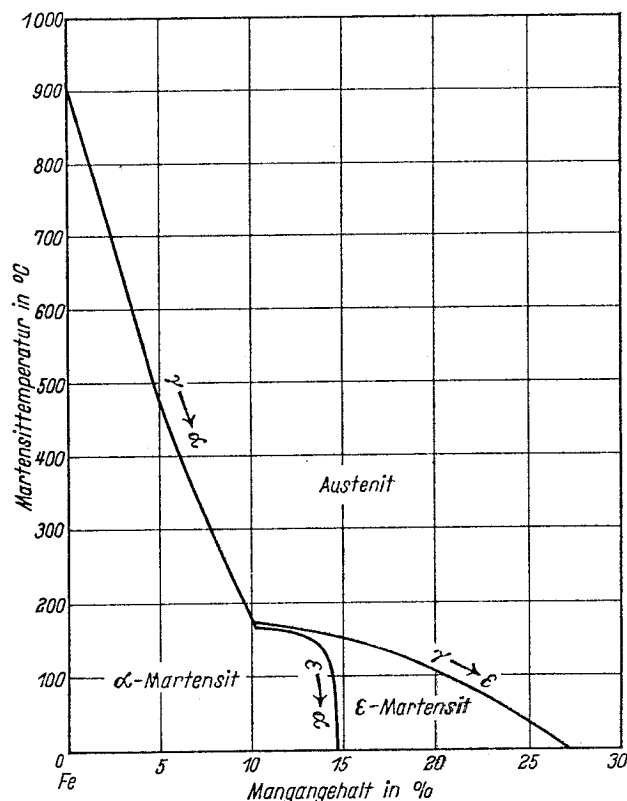
- (1) 18-8 ステンレス鋼を液体窒素中で変形すると、形状記憶効果が生じた。この形状記憶による形状回復はしかしながら、不完全であった。
- (2) 初期歪に対する形状回復率は、初期歪に大きく依存し、初期歪量が増大するにつれ、回復率は減少した。
- (3) 逆変態過程の光学顕微鏡による観察の結果、形状記憶効果は、 $\epsilon \rightarrow \gamma$  の逆変態によるもので、本実験の実験温度範囲内では、 $\alpha' \rightarrow \gamma$  の逆変態によらないこと、がわかった。
- (4) 逆変態過程の電子顕微鏡直接観察の結果、
  - (i)  $\gamma$  相中に巾広く拡がっていた  $SF\gamma$  は温度の上昇に伴い巾を縮め、遂には消失する。
  - (ii)  $\epsilon$  相はある温度で突然消えるということはなく、加熱に伴い徐々に消失する。この過程は、先ず最初、 $\epsilon$  相を形成している積層欠陥が無秩序に収縮し、その結果、徐々に  $\epsilon$  相の長さや厚さが減少する。次に  $\epsilon$  相は単なる  $SF\gamma$  の無秩序な積み重なるの集団となり、最後にこの  $SF\gamma$  も消失する、という具合である。
  - (iii) 本実験の観察温度範囲内では、 $\alpha'$  マルテンサイトは、大きさ、形状或いは内部組織とも変化を示さなかった。

## 第8章 Fe-18.5wt.% Mn 合金の形状記憶効果

### 第1節 緒 言

本章では Fe 基マルテンサイト合金である Fe-Mn 合金のマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果について報告する。

Fe-Mn 合金のマルテンサイト変態についてはすでに多くの研究があるが、H. Schumann<sup>(76)</sup> は、Mn 量と Ms 点の関係及びマルテンサイトの結晶構造との関係を詳細に報告している。それによれば、Mn 量が 10 at% 以下の場合には、マルテンサイトは  $\alpha$  相 (bcc 構造) であり、10~15 at% の間では  $\alpha$  相と  $\epsilon$  相 (hcp 構造) の混在、15 at% 以上では  $\epsilon$  相となる。第 8-1 図に Schumann による Ms 点と Mn 濃度の関係を示すグラフを示す。すでに第 7 章で述べたように、18-8 ステンレス鋼の形状記憶効果は、マルテンサイトの結晶構造が hcp ( $\epsilon$  相) である時に顕著に出現する。他の Fe 基マルテンサイト合金でも同様なことが予想されることから、本研究ではマルテンサイトが  $\epsilon$  相単相となり、 $\alpha$  相を含まない組成領域の合金として、Fe-18.5 wt% Mn 合金を選び、形状記憶効果の有無、及び形状記憶効果の機構を調べようと試みた。また Fe 基合金の形状記憶効果の特徴である「部分的」回復性について調べるために、変形量と歪 (形状) 回復率について特に主眼を置いて研究した。また、18-8 ステンレス鋼の場合と同様、変形、および形状回復に伴う組織変化を光学顕微鏡及び電子顕微鏡により観察した。



第 8-1 図: Fe-Mn 合金の  $\gamma \rightarrow \alpha$  および  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態点と Mn 量の関係 (Schumann による)。

## 第2節 実験方法

試料は、アルゴン雰囲気中でアーク溶解して作製した低炭素 Fe-1 8.5 wt % Mn 合金を用いた\*。  
合金の化学組成は第 8-1 表に示される通りである。

第 8-1 表 Fe-1 8.5 wt % Mn 合金の化学組成 (重量%)					
C	Si	Mn	P	S	Fe
0.002	0.002	18.5	0.002	0.011	残

形状記憶効果による形状変化を調べるため本実験では、熱膨脹計による試料の長さ変化の測定を行なった。測定には、望遠鏡を用いてコロに取付けられた鏡の移動(回転)を観察する従来の方法を用い、全膨脹の測定を行なった。熱膨脹測定用試料は、6 mm  $\phi$   $\times$  15 mm 長の丸棒を用いた。これを石英管に真空封入し、1050  $^{\circ}$ C  $\times$  1 hr の焼鈍後水水中に焼入れた。この試験片を、島津オートグラフにより、所定の歪量まで圧縮変形を加え、この歪が加熱に伴い元に戻る量を測定することをもって形状変化を確かめた。熱膨脹計の補正は 18-8 ステンレス鋼の丸棒を標準試料として用いた値をもって行なった。また、Fe-1 8.5 Mn 合金の逆変態そのものに伴う膨脹については、変形を加えない試料を用いて測定し、形状記憶に伴う長さの変化の算出には、予めこの値を差し引いた。

光学顕微鏡観察には、同一の合金から切り出した約 5  $\times$  5  $\times$  10 mm の角柱を用いた。電子顕微鏡観察には、約 0.3 mm 厚に切り出したリボン状の試料を用い、上述の熱処理後、電解研磨し、観察に供した。用いた電子顕微鏡は HU-11B である。加速電圧は 100 kV、加熱ステージを用いた。

## 第3節 実験結果

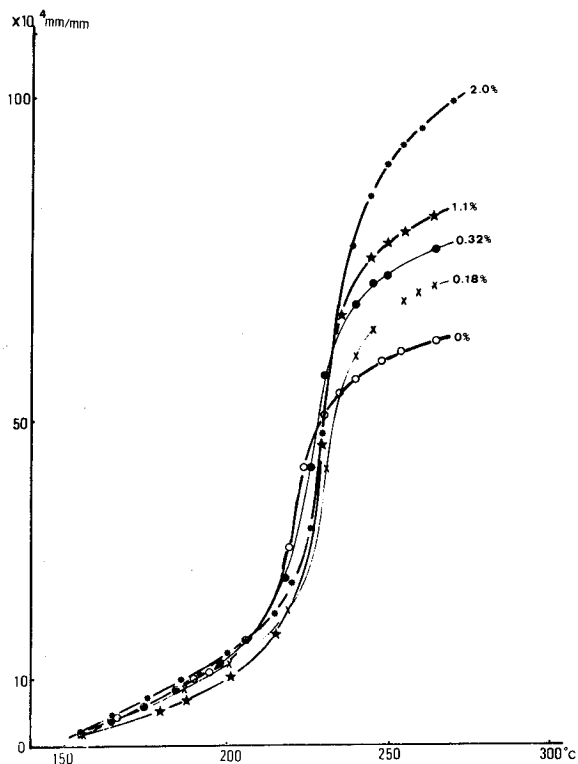
### 3-1 熱膨脹測定

第 8-2 図に、Fe-1 8.5 Mn 合金の  $\epsilon \rightarrow \gamma$  変態に伴う熱膨脹曲線を示す。縦軸は単位長さ当りに換算した伸び(但し 145  $^{\circ}$ C を基点としてある)、横軸は温度である。ここでは予歪 0%、0.18% (圧縮歪、以下同じ)、0.32%、1.1%、2.0% の 5 例を示す。予歪 0 の場合、逆変態開始点  $A_s$  は約 195  $\pm$  10  $^{\circ}$ C、同終了点  $A_f$  は約 245  $\pm$  10  $^{\circ}$ C であった。図から明らかなように、予歪を加えた試料の熱膨脹曲線は、予歪 0 の場合に比べ変態点において大きな膨脹を示す。本実験の変形は圧縮変形であるから、伸びが予歪 0 のものより大きいということは、試料の長さが圧縮前の方向へ戻っていることを示している。即ちこれは、形状回復効果の存在を示したことになる。変形量が増すにつれ、伸び、即ち形状回復量の絶対量も増加しているのがわかる。

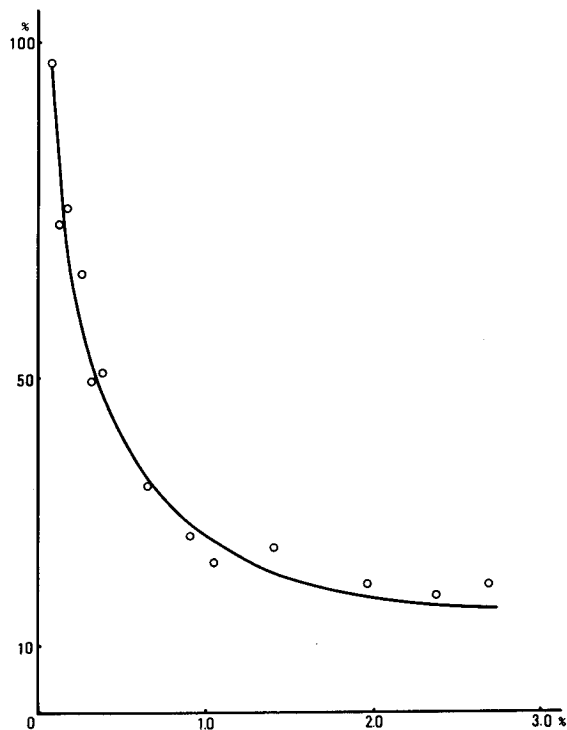
次に第 7 章の 18-8 ステンレス鋼の場合と同様、変形回復量の予歪に対する比、即ち変形回復率を見ると、第 8-3 図の如くとなる。縦軸に回復率(%)、横軸に予歪(%)をとる。予歪が小

\*合金の作製は神鋼中央研究所の好意による。





第 8-2 図：Fe-18.5 Mn 合金の熱膨張曲線。各曲線に付した数字は室温での圧縮歪を表わす。従って、圧縮歪が大きいほど、逆変態時の伸びが大きいことがわかる。



第 8-3 図：Fe-18.5 Mn 合金の形状回復率。横軸は室温での圧縮歪。縦軸は回復歪 (%) である。

さい時は回復率は大きく、0.1%以下では予歪の殆んど90%以上が回復してしまう。予歪量が増大するにつれ、回復率は低下するのがわかる。この傾向は、第7章の18-8ステンレス鋼の場合と殆んど同一である。但し、本実験では6mmφの多結晶の丸棒を用いてあるので、0.05mm厚の薄い板を用いた18-8ステンレス鋼の場合と比べ、結晶粒間の相互作用が大きいためか、極めて低い変形量のうちに、回復率は低下する。また、圧縮試験機の容量の制限もあり、3%以上の予歪は与えることができなかった。18-8ステンレス鋼では5%以上の引張歪ではα'相が生成され、これが変形回復を妨げる一つの要因と見做されたが、この様な観察は、Fe-18.5 Mn合金では行い得なかった。

ところで、ε→γの逆変態そのものに基づく膨脹率は、As点とAf点との間の伸びの差\*として求められるが、これは、本実験では約0.46%であった。Schumann<sup>(78)</sup>の場合、Fe-13%Mnではγ→εに伴う熱膨脹は-0.7%(収縮)であった。この違いは、無論、Mn量及びその他の不純物元素量の違いによるものでもあるが、結晶粒度等もまた大きく影響しているものと思われる。第8-3図に示した各変形量(予歪)に対する回復率は各々の場合の単位長当りの伸びから、この

\*これは次のようにして求められる。予歪0の状態での室温での試料の長さを $l_0$ 、As点での長さを $l_s$ 、Af点での長さを $l_f$ とすると、逆変態に伴う膨脹率(%)は、 $\alpha = (l_f - l_s) / l_0 \times 100$  (%) …………… (8-1) である。

0.46%を差し引いたものを予歪(%)で除したものである。

各変形量に対する変形回復率の算出の例を1.975%圧縮の場合につき示そう。

先ず計算の簡略化のために熱膨脹測定を145℃に統一しておく。逆変態に伴う見掛けの伸び(単位長さ当り)を $\alpha_s$ を算出する。熱膨脹曲線からこの場合  $A_s = 175^\circ\text{C}$ 、 $A_f = 260^\circ\text{C}$ と定まったので、 $\alpha_s$ は

$$\alpha_s = \frac{l_{260} - l_{145}}{l_0} - \frac{l_{175} - l_{145}}{l_0} \dots\dots\dots (8-2)$$

となる(実際には、 $l_{260} - l_{145}$ 、 $l_{175} - l_{145}$ は、熱膨脹測定の際の目盛の差を測定装置の倍率で除した値として算出するので、試料の長さを直接測定している訳ではない)。

測定値からこの値は、

$$\begin{aligned} \alpha_s &= (95.75 - 7.37) \times 10^{-4} \\ &= 88.38 \times 10^{-4} \quad (\text{mm/mm}) \dots\dots\dots (8-3) \end{aligned}$$

となった。

変形回復率 $\Delta\alpha_s$ (%)は、(1)式の $\alpha$ 、予歪( $\epsilon_{ps}$ とおく)を用いると、

$$\Delta\alpha_s = (\alpha_s - \alpha) / \epsilon_{ps} \times 100 (\%) \dots\dots\dots (8-4)$$

となる。 $\alpha$ 、 $\epsilon_{ps}$ の数値をそれぞれ代入すると、

$$\Delta\alpha_s = \{ (88.38 - 46.2) \times 10^{-4} / 1.975 \times 10^2 \} = 21.4 (\%) \dots\dots\dots (8-5)$$

となる。

第8-3図の各点はこのようにして求めた各変形量に対する回復率を示すものである。

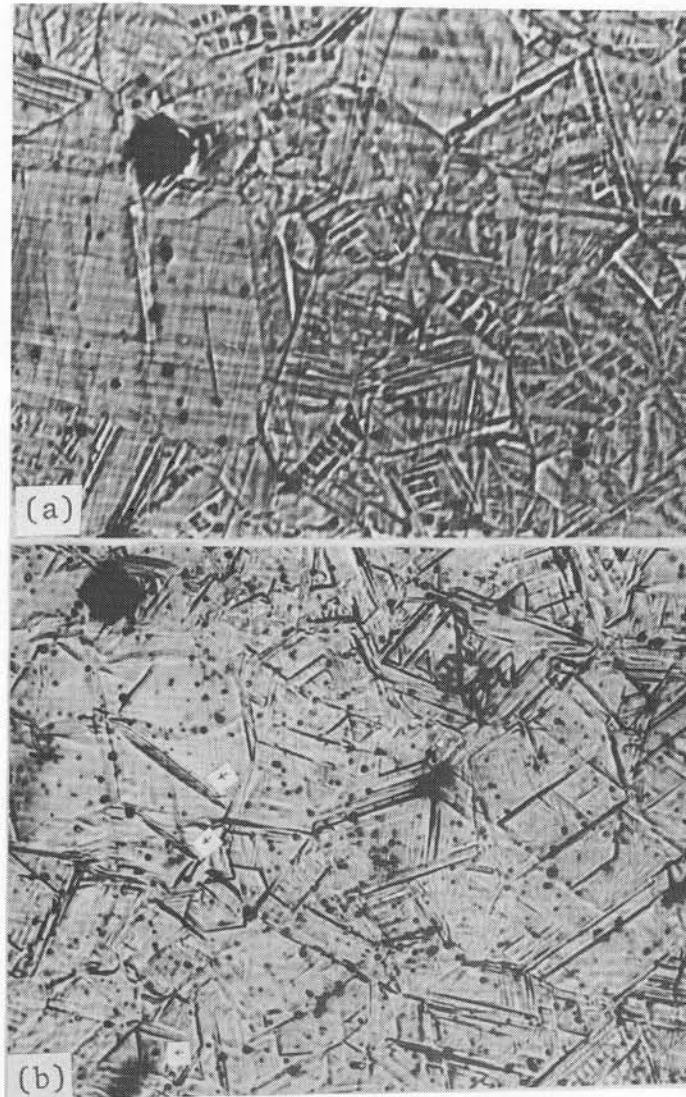
なお、本実験では、 $A_s$ 点、 $A_f$ 点はそれぞれ、熱膨脹曲線における逆変態による異常伸び曲線が、 $\epsilon$ 相の熱膨脹曲(直)線からずれ始める点、 $\gamma$ 相の熱膨脹曲(直)線からずれ始める点とした。これらの値は各変形量に対して必ずしも一定でなく、変形量が増大するにつれ、 $A_s$ は低温側へ、 $A_f$ は高温側にずれる傾向にあった。これは変形により導入された格子欠陥が $\epsilon$ 相の逆変態に何らかの影響を与えているためと考えられるが詳細は明らかでない。今後の研究課題であらう。

### 3-2 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡による逆変態過程の観察は、本合金の $A_s \sim A_f$ 点が高くまた酸化され易いのでできなかった。ここでは変形による組織変化の観察結果のみを記す。

第8-4図は本合金を室温で変形することにより $\epsilon$ マルテンサイトが成長(又は発生)することを示す光学顕微鏡写真である。

8-4(a)は変形前の表面組織であるが、すでに焼入れによる $\epsilon$ マルテンサイトが見られる。これ



第8-4図：Fe-18.5Mn合金の室温変形による表面組織変化（光学顕微鏡）。

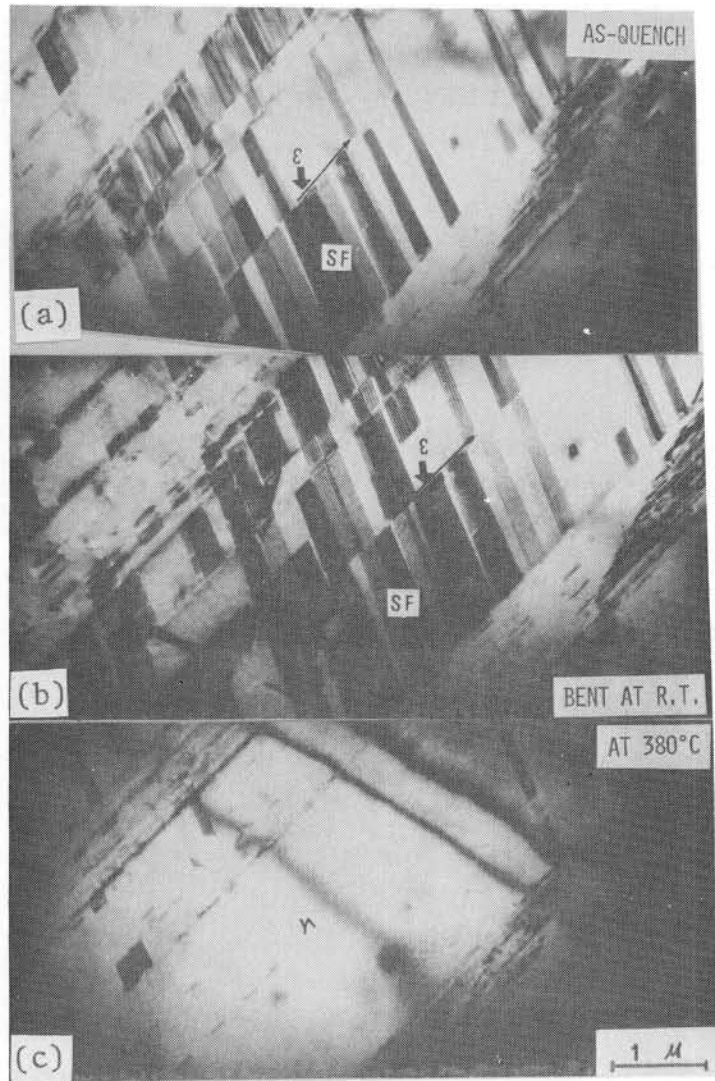
(a) as-quench : 室温、(b) 2.48% 圧縮後、矢印の部分に新らしくマルテンサイトが成長しているのがわかる。

を今室温で2.48% 圧縮変形し、同一個所を観察すると(8-4(b))、例えば矢印の個所には明らかに8-4(a)には存在しなかった新しい $\epsilon$ マルテンサイトが成長しているのがわかる。その他焼入れ $\epsilon$ 相の見られた個所でも更に表面起伏が強くなっているのが見られる。

このことは、Fe-18.5Mn合金では室温での塑性変形のうち一部分は、 $\gamma$ 相の変形ではなく、 $\epsilon$ マルテンサイトの形成(成長)によって受け持たれる、ことを示している。この $\epsilon$ 相が逆変態により $\gamma$ 相に戻るにより、変形も消失し、形状が回復するものと考えられる。これは第7章で述べた18-8ステンレス鋼の場合と同じ機構によると考えられる。

### 3-3 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察には、約0.4mm厚に切り出した薄板を、電解研磨にて薄片とした後、室温でピン



第 8 - 5 図: Fe-18.5 Mn 合金の透過電子顕微鏡写真。

(a) 室温。(b) 室温で曲げ加工後(a)と同一個所を観察、SF が著しく増加し、 $\epsilon$  も矢印の方向に少し成長している。(c) 380°C。多数あった SF は消失しまた  $\epsilon$  相も消失している。

セットを用い曲げ加工し、電子顕微鏡の加熱用試料ホルダーにセットし、電顕内加熱により逆変態過程を観察した。

第 8 - 5 図は、このようにして得た観察結果を示すものである。

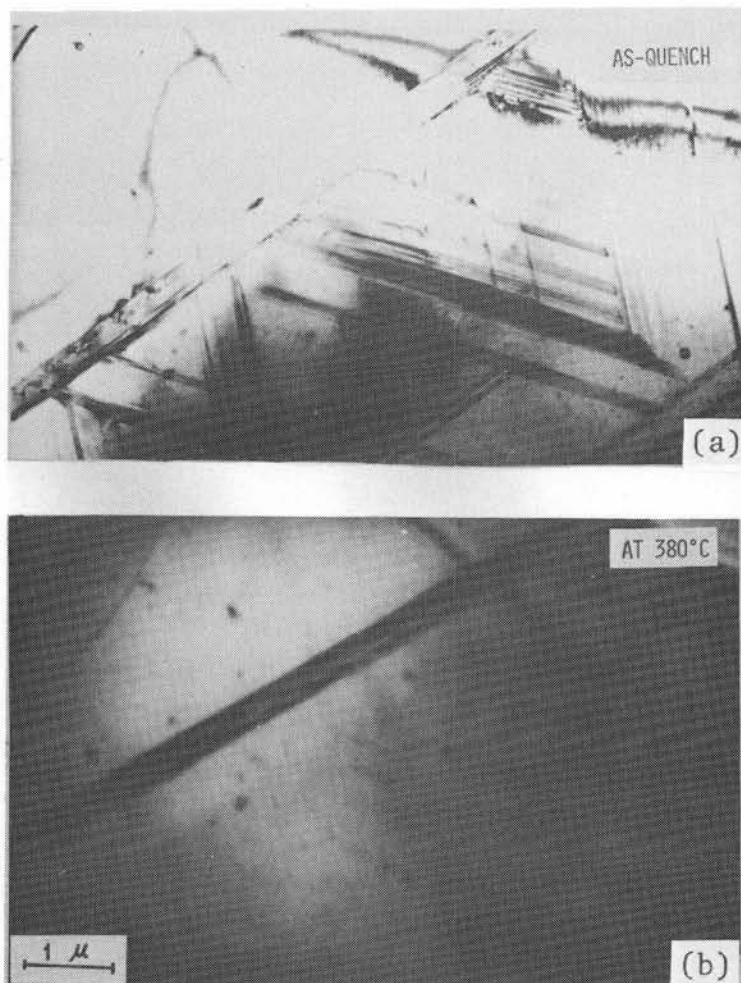
8 - 5 (a) は as-quench の電顕写真であり、SF と記した個所に多数の積層欠陥が見られる。また  $\epsilon$  (矢印) の部分には極く薄い  $\epsilon$  マルテンサイトが伸びている。これをピンセットで曲げ加工を加え再び同一個所を観察したのが 8 - 5 (b) である。SF (積層欠陥) の密度が増大し、また  $\epsilon$  相が矢印の方向に伸びて成長しているのがわかる。これを電顕内で徐々に 380°C まで加熱したのが 8 - 5 (c) である。多数見られた SF は殆んど消失し、わずかにあるものの、他は完全転位として存在するだけである。 $\epsilon$  相もすっかり消え、 $\epsilon$  相のあった個所には、SF が収縮して出来たと考えられる転位がほぼ一列に並んでいるのがわかる。以上の観察は、Fe-18.5 Mn 合金では、室温 (Ms

点以下)の変形によって導入された積層欠陥、 $\epsilon$ 相は逆変態により消失し $\gamma$ 相となる、ことを示している。これは第7章で述べた18-8ステンレス鋼の $\epsilon$ 相の挙動と極めて似ていると言えよう。

第8-6図は、変形組織ではないが、as-quenchの $\epsilon$ 相の逆変態の様子を示す興味ある電顕写真である。8-6(a)は as-quench の状態の $\epsilon$ 相であり、 $\gamma$ 相(fcc)の三つの $\{111\}$ 面上に成長した $\epsilon$ 相を示すものである。これを電顕内で380℃に加熱し同一個所を観察すると、8-6(b)の如くとなり、三つの方位の $\epsilon$ 兄弟晶は全て単一の $\gamma$ 相に逆変態しているのがわかる。すなわち、これもまた18-8ステンレス鋼で観察された結果と同一の結果、 $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ の変態においては結晶方位の「記憶効果」があることを示していると言えよう。

以上の電子顕微鏡観察の結果、Fe-18.5 Mn合金においては、18-8ステンレス鋼と同様に、 $M_s$ (或いは18-8ステンレス鋼と同様 $M_d$ 以下でも良いであろう)以下で変形すると、迂り変形の他に

- (i) 積層欠陥の形成
- (ii)  $\epsilon$ 相の成長或いは新たな形成



第8-6図: Fe-18.5 Mn合金の透過電子顕微鏡写真。(a)室温、三つの兄弟晶からなる2相が見える。

(b) 380℃、 $\epsilon$ 相は消滅。三つの方位の $\epsilon$ 相は単一の $\gamma$ 相に変態する。

が生じ、これらは  $A_f$  点以上に加熱することにより元の方位の  $\gamma$  相に逆変態する、ということが明らかとなった。また、 $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態においては両相の結晶方位記憶効果も存在することが判明した。

従って以上の事実が、Fe-18.5 Mn 合金の形状記憶効果の原因となっていることと思われる。これは、18-8 ステンレス鋼における結果と基本的に一致する。

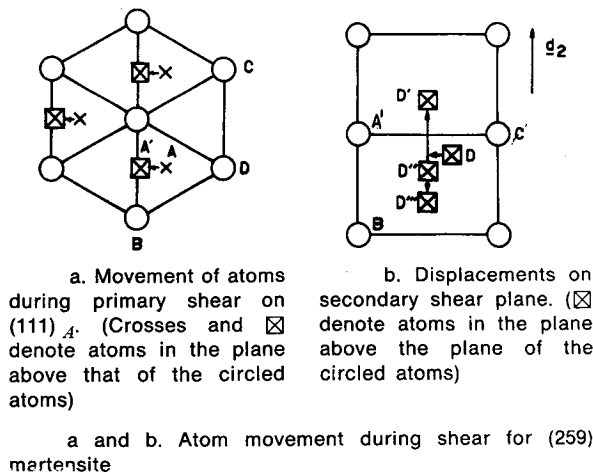
次に第7章で述べた 18-8 ステンレス鋼の結果と本章の結果とを合わせて、Fe 基合金における形状記憶効果の機構、 $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 、及び  $\gamma \rightleftharpoons \alpha'$  マルテンサイト変態の機構との関連を考察することにする。

#### 第4節 考 察

##### Fe 基合金の形状記憶効果とマルテンサイトの構造

すでに第7章で述べたように、Ahlers<sup>(75)</sup> は  $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  変態である Fe 基合金の場合、形状記憶効果は本質的に部分的であると見た。ここで Ahlers のモデルを検討することにしよう。

第8-7図は Ahlers による  $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  変態のモデル図である。8-7(a)は  $(111)_{\text{fcc}}$  面の投影図であり、 $\times$  及び  $\boxtimes$  印は  $\circ$  印の原子の一層上にある格子面上の原子である。 $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  変態の場合は  $\text{ABCABC} \dots$  の積み重なりが  $\text{ababab} \dots$  に変わる。これには  $\times A$  が  $\boxtimes A'$  に移動すればよい(8-7(a))。しかしこのままでは、*distorted lattice* であるので、二次シアーが必要となる。Ahlers は、(259) マルテンサイトにおいて  $(112)_{\text{bcc}}$  双晶が多いことから、二次シアー面を  $(112)_{\text{bcc}}$  と考えた。8-7(b)は  $(112)_{\text{bcc}}$  面の投影図である。 $\circ$  及び  $\boxtimes$  の上下関係は8-7(a)と同じである。 $\times D$  は *distorted lattice* の原子位置であるので、これは更に、 $\boxtimes D'$ 、 $\boxtimes D''$  及び  $\boxtimes D'''$  の三ヶ所のいずれかに移動し、 $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  変態は完了することになる。 $D \rightarrow D'$  及び  $D \rightarrow D'''$  シアーは同一の構造を、 $D \rightarrow D''$  は、 $D \rightarrow D'''$  と双晶関係になる。ところで、逆変態の場合は、この逆の動きが生ずる訳であるが、原子はなるべく最短距離を動くので、 $D'' \rightarrow D$  及び  $D''' \rightarrow D$  は容易であるが、 $D'$  の場合、一度ベクトル  $A' \leftarrow B$  の間を動いて元の  $D$  に戻



第8-7図: Ahlers による  $\gamma \rightleftharpoons \alpha'$  変態のモデル図

らねばならないので、起り難い、というものである。従って、逆変態の場合は、原子の一部しか元のオーステナイト格子の位置に戻らない。これが鉄合金における部分的形状記憶効果の原因である、という。

この議論を考慮に入れると、確かに、鉄合金では、 $\alpha'$  (bcc) マルテンサイトの場合は上手く説明できるようにも思える。しかし、何度も引用したように、Fe-30Ni合金では、西山<sup>(51)</sup>が示したように、逆変態の初期においてはマルテンサイトとオーステナイトとの間に明らかに結晶方位の記憶効果があるので、Ahlersのモデル通りのことが生じているかどうかはなお検討の余地がある。

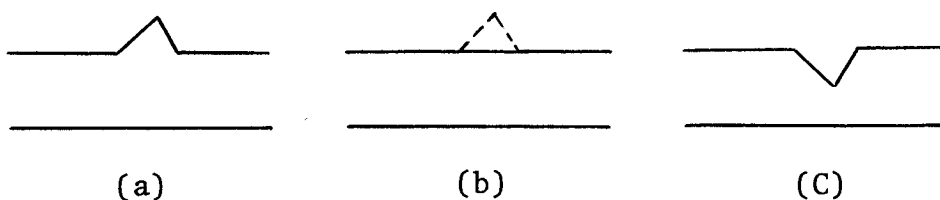
Kurdjumov<sup>(84)</sup>が1971年大阪大学工学部において講演した際に、次の様な図を示し、Fe基合金においても形状記憶があることを示した。

8-8(a)にあるように最初マルテンサイト変態により生じた表面起伏を(b)の様に削り取る。これを $A_f$ 点以上に加熱すると、同一個所に(c)図の様に逆変態による凹みが生ずる、というのである。つまりこの個所では「完全」な記憶効果が働いているとKurdjumovは説明した。

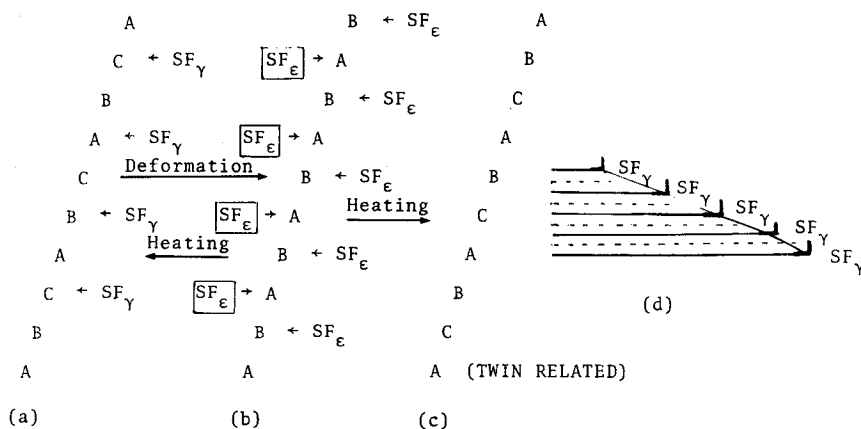
この様にして見ると、Ahlersのモデルは、必ずしも実験的には検証されている訳ではない。

一方 fcc  $\rightarrow$  hcp 変態の場合はどうであろうか。第7、8章で示した様に、hcp構造を有する $\epsilon$ マルテンサイトは、逆変態の際、元の方位の $\gamma$  (fcc) 相に戻る。今このことを第8-9図に示そう。

第8-9(a)は ABC ABC …… から成る fcc 積層構造である。今これに、図に示すように一層お



第8-8図: Kurdjumov による Fe合金の“形状記憶”



第8-9図:  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  変態の機構

きに  $SF_{\gamma}$  が導入されると、(b)の様に hcp ( $\epsilon$ ) となる。逆変態の場合は、この  $SF_{\gamma}$  が、元の道を取縮する方向に動いて、fcc ( $\gamma$ ) となる。この経過は、第7章の18-8ステンレス鋼の $\epsilon$ 相の逆変態過程でよく示されたところである(勿論、実際には、 $SF_{\gamma}$  は8-9図の様に完全に規則的に入る訳ではないのであるが)。

今、たとえば、 $\epsilon$ 相が元の方位の $\gamma$ (fcc)にでなく、元の方位と双晶関係にある $\gamma$ (fcc)<sub>t</sub>に戻るとすると、即ち(b)→(c)においては、 $\epsilon$ 相に、図の様に、 $SF_{\epsilon}$ が規則正しく、新たに導入されなければならない。逆変態の過程で、この様なことが生じるには、 $SF_{\epsilon}$ のエネルギーが高温になるにつれ低くなるとしても(たとえば文献〔88〕)、 $SF_{\epsilon}$ を形成するためのhcp中の部分転位を新たに導入しなければならない。加熱による熱エネルギーがこの転位を導入する、という議論には無理があろう。それよりもむしろ、(b)→(a)の元の道を通り、(a)に戻る方がエネルギー的にも安定であることは容易に理解できよう(特に、 $\epsilon$ 相の先端が $\gamma$ 相中に停る場合にこのことはあてはまる)。

Fe基合金において、 $\epsilon$ マルテンサイトが大きな形状記憶効果を有することは以上の考察から、理解できる。

## 第5節 結 論

- (1) Fe-18.5 Mn 合金においては、18-8ステンレス鋼と同様にマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果が存在した。この形状記憶効果による形状回復は、18-8ステンレス鋼と同様、部分的であった。
- (2) 形状の回復性を、圧縮歪の回復を熱膨脹計により測定することにより観察した結果、最初の変形量が小さければ、回復率は高く、変形量が増大するにつれ、回復率は減少することがわかった。
- (3) Fe-18.5 Mn 合金の形状記憶効果の機構を、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により観察した結果、次の過程で記憶効果が生ずると考えられた。
  - (i) 変形により、新たな $\epsilon$ 相の形成、或いは熱的に形成されていた $\epsilon$ 相の成長、又はその双方が生じ、
  - (ii) これらの $\epsilon$ 相が、逆変態により、元の方位の $\gamma$ 相に逆変態する。
- (4) 形状回復が部分的であるのは、本合金では18-8ステンレス鋼の場合と異なり、 $\alpha'$ (bcc)相が生じないので、もっぱら、変形が迂り変形を含むからであると考えられる。



## 第9章 可逆形状記憶効果

### 第1節 緒言

第4章で述べたように、マルテンサイト変態に伴う形状記憶効果は、これまで試料は母相の形状のみを記憶し、しかも一度加熱により形状が元に戻ると、再冷却、再加熱による形状変化はない、と理解されてきた<sup>(53)</sup>。即ちこの形状記憶は不可逆 (irreversible) であった。ところで、「記憶効果」とよばれる物理現象、たとえば磁氣的記憶、光学的記憶効果は、繰り返し「記憶」を取り出すことが可能である。

形状記憶効果においても、このような繰り返し「記憶」取り出しは可能であろうか？本章は著者らが最近見出した「可逆形状記憶効果」(Reversible Shape Memory Effect : R S M 効果)について述べる。R S M 効果とは、試料を繰り返し加熱・冷却することにより、高温相(母相)と低温相(マルテンサイト相)の形状を実現し得る現象に対し、著者らが名付けた名称である<sup>(50)</sup>。なお、以下これまでの一方向のみの形状記憶効果を R S M 効果と区別する意味で O S M 効果 (Ordinary Shape Memory Effect) と呼ぶことにする。

R S M 効果を最初に示唆した研究は、Wang ら<sup>(77)</sup>の Ni Ti に関する報告である。Wang らの報告によればこの発現は次の様である。Ni Ti 合金のマルテンサイト結晶を応力-歪曲線の容易塑性流動域 (easy plastic flow region) を越すところまで引張変形し、応力をはずすことなく別の変形を加え(どのような変形であるのか Wang らの報告では明らかでない)、これを As 点以上に加熱すると後から加えた変形は消える。次にこれをやはり引張応力を加えたまま Ms 点以下に冷却すると、先程の変形が出現する。次に応力をはずすと、以後この形状変化を繰り返す、というのである。この報告では、形状変化の具体的明示はなく、何が形状変化繰り返しの原因となるのが不明であり、実験の条件は複雑である。

Tas ら<sup>(55)</sup>は Cu-Al-Zn-Si 合金において、曲げあるいは一軸引張変形を加えた試料が、高温相(母相)と低温相(マルテンサイト)の形状、即ち変形前、変形後の形状が繰り返し実現することを報告した。しかし、Tas らは同時に、この繰り返しは5~6回で消滅してしまうと報告した。

Kuporev<sup>(78)</sup>らは、Cu-Al-Mn 合金の母相を予め曲げ変形を加えると、冷却時にマルテンサイトの成長が規制され、また曲げた方向に更に試料が曲がり、加熱すると元に戻り、以後上記の形状変化が繰り返すことを報告した。

以上は著者らが Ni-Al, Ni-Ti, Cu-Zn で見出した R S M 効果<sup>(50)</sup>と本質的には同一の現象であると言える。著者らはその後、Fe-Mn, Fe-Ni 合金においても R S M 効果を見出し、R S M 効果がマルテンサイト合金に共通の性質であることを指摘した<sup>(45)</sup>。

第9-1表には、著者らの研究を含めて、これ迄見出された R S M 効果を示す合金を掲げる。

第9-1表：R S M効果を示した合金例。

Alloys	Crystal Structure		Lattice Defect	Ref.
	H.T.	L.T.		
NiTi	CsCl	2H, 4R, 12R, etc.	Twin, S.F.	(50), (77)
CuZn	CsCl	L10, 18R	Twin, S.F.	(50), (87)
NiAl	CsCl	L10, 2H	Twin, S.F.	(50), (64)
Cu-Al-Zn	DO <sub>3</sub>	2H, 18R	S.F.	(64)
Cu-Al-Mn	DO <sub>3</sub>	2H	S.F.	(64)
Cu-Zn-Al	CsCl	2H, 9R	S.F.	(94)
CuZnAlSi	CsCl	2H, 9R	S.F.	(55)
Fe-Mn	fcc	hcp	Dislo., S.F.	(45), (64)
Fe-Ni	fcc	bcc	Dislo., S.F.	(45), (64)
Ag-Al	bcc	9R	S.F.	(89)
Cu-Zn-Ga	CsCl	18R	S.F.	(86)
Mn-Cu	fcc	fct	?	(90)

ここでもわかるように、R S M効果は、母相の結晶構造、マルテンサイトの結晶構造の種類を問わず出現している。

本研究では以下に、著者の行なった Ni-Al, Cu-Al-Zn, Cu-Al-Mn, Fe-Mn, Fe-Ni 合金の R S M効果を示し、また R S M効果に伴う組織変化、構造変化を、光学顕微鏡、電子顕微鏡で観察した結果を示し、これらの観察結果をもとに、R S M効果の原因及び出現の機構を考察する。

## 第2節 実験方法

### 2-1 試料

Al-63.2 at% Ni 合金：合金の製造方法については既述の通りであるのでここでは省略する。  
R S M効果の観察には、上記合金の約 0.3 mm 厚のリボン状の板（巾約 2.5 mm）を  $\beta$  相単結晶粒から切り出し、石英管中にアルゴン封入、1300℃×1 hr 焼鈍後、水焼入れを実施したものをを用いた。  
69 Cu-14 Al-17 Zn 合金：いずれも 99.99% の純度の銅、アルミニウム及び亜鉛を石英管中に封入し、約 1200℃ で溶解、充分攪はん後、固まらせた。このインゴットを次に石英管中にアルゴン封入し、850℃×24 hr 均一化焼鈍後、水焼入れし、次に大気中で熱間鍛造、圧延を行な

った。最終的には、0.4 mm 厚の板とし、再度石英管中にアルゴン封入し、850℃×1hr 焼鈍後、水焼入れを行なった。最終熱処理後、 $M_s$  点は約 50℃、 $A_f$  点は約 70℃であった。正確な化学組成は、溶解、熱処理に伴う亜鉛の気化により不明であるので、ここでは最初の溶解後、秤量したインゴットの重量と、溶解前の各金属の重量の和との差を全部亜鉛の気化によるとして、算出した次の値を採用した。Cu: 69.2、Al: 13.8、Zn: 17.0 at % である。

Cu-Al-Mn 合金: 上記 Cu-Al-Zn 合金と全く同様の方法で製造したインゴットや用いた。化学組成は、Mn の気化のためやはり正確にはわからないが、Cu-Al-Zn 合金と同様の仮定をもとに、Cu: 69.3、Al: 25.9、Mn: 4.8 at % と算出された。

Fe-18.5 Mn 合金: この合金は第 8 章で用いた合金と同一の合金である。熱間及び冷間圧延にて約 0.1 mm 厚のリボン状の板を作り、石英管中に真空封入し、1050°×1hr 焼鈍後氷水焼入れを行なった。

Fe-30 Ni 合金: いずれも 99.99% 純度の鉄およびニッケルを 5% 水素混入のアルゴン雰囲気プラズマアーク溶解(均一化のため、くり返し溶解 3 回)して得たボタン状のインゴットを冷間圧延し、約 0.1 mm 厚のリボン状の板を得た。この板を石英管中に真空封入し、1000℃×1hr の焼鈍後、氷水焼入れを行なった。合金の化学組成は、くり返し溶解後もインゴットの重量に計測可能な変化が認められなかったので、配合組成、Fe-30 at % Ni を採用した。 $M_s$  点、 $A_f$  点は本間のデータから<sup>(79)</sup>、それぞれ -50℃、360℃ と算定された。

## 2-2: RSM 効果観察の手順

RSM 効果観察は、写真撮影により、形状変化の様子を連続観察することによって行った。いずれの合金の試料も、試料をそれぞれの合金の  $M_s$  点以下 ( $\beta$ -黄銅型合金にあっては  $M_f$  点以下) で強く変形(曲げを主としている)を行ない、 $A_f$  点以上に加熱した時の形状回復、また再冷却時の形状、を観察した。これを繰返し行ないつつ、連続撮影、或いは高温相、低温相の両状態を二重撮影する等して記録した。

写真撮影上の技術上の困難さから、写真に記録したのは、Ni-Al、Fe-Mn、Fe-Ni 合金である。それ以外の合金における、形状変化のくり返し性は、肉眼で観察し、確認した。

## 2-3: 光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察

RSM 効果に伴う 69 Cu-14 Al-17 Zn 合金の表面組織観察を行なった。3×30×0.3 mm の板を室温で簡単な引張治具により引張り、加熱、冷却に伴う組織変化の光学顕微鏡観察を行った。

RSM 効果に伴う Fe-18.5 Mn 合金の内部組織の変化を電子顕微鏡により直接観察した。約 0.3 mm 厚の Fe-18.5 Mn 合金の薄板をジェット法により電解研摩後、室温で強い曲げ変形を加えた後、電子顕微鏡の加熱ホルダーに装入し、約 380℃ まで加熱、後電子顕微鏡内で冷却し、その

間の組織変化を観察した。使用した電子顕微鏡はHU-11B、加速電圧100kVであった。

なお、Fe-18.5Mn合金の電解研磨液は、従来リン酸-クロム酸であったが、6価クロムによる汚染を防ぐ意味で、今回新たに、次のような組成の電解液を開発した。

即ち、エタノール：200～500 cc 過塩素酸：60 cc エチレングリコール：40 cc

この液の組成は、かなりの融通性があり、マンガン量に応じて適当に比率を変え得るようである。なお、研磨中、酸化膜が生じ易いのが欠点であるが、スターラーを用いよく攪はんし、常に新しい研磨面を液にさらすようにすると仕上りは良好である。但し、この液には、今のところジェット法が最も適しているようである。

### 第3節 実験結果

#### 3-1 RSM効果の巨視的様相

本研究では、RSM効果は、 $\beta$ -黄銅型合金においても、Fe-基合金においても等しく見い出された。RSM効果の出現の必要条件は、 $M_s$ 点以下で、各合金の試料を強く変形しさえすれば良いことが判明した。この“強い変形”の定量的評価は、 $\beta$ -黄銅型合金においては、マルテンサイト相の「容易塑性流動領域」を越える歪、と考えられる。実際、64Ni-Al合金の場合、圧縮歪が約6%を越えると、RSM効果が出現した。但しこの場合、試料の寸法効果（または含まれるマルテンサイト兄弟晶の数の効果）もあり、曲げ変形程には、顕著な形状（寸法）変化があるとは言えなかった。即ち、くり返し加熱・冷却のサイクルに伴う寸法変化（形状変化）は必ずしも一定でなかった。

第9-1図に、63.2Ni-Al合金のRSM効果を示す。最初、急冷後の平らな細い板を、室温で約3%の圧延加工を行ない、同じく室温で曲げる、9-1(a)。この試料を、ガスライターの炎で加熱し、 $A_f$ 点以上に加熱すると、形状は殆んど平らな元の状態に戻る、9-1(b)。ガスの炎を遠去け、放冷すると、 $M_s$ 点を通過後、形状は再び曲がりだし、室温では元の曲げ状態に戻る、9-1(c)。以後、数回くり返しても、この様子は変わらない。以上が63.2Ni-Al合金の場合である。

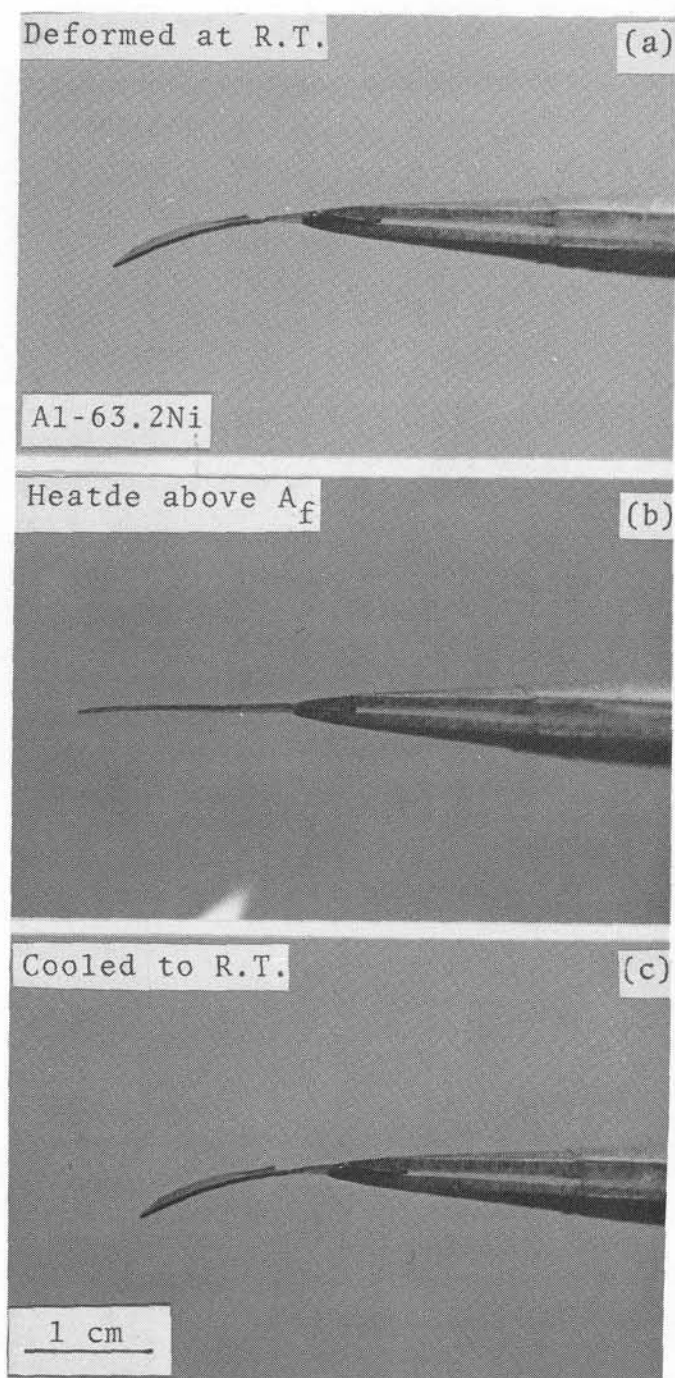
Ni-Al合金の場合、他の組成の合金であっても、以上の経過は変わらない。

ただし、本実験例の場合、「強い変形」を与える方法として、予歪として約3%の冷間圧延を加えたが、これは、試料が割れないためのものであり、もし試料が充分薄く、大きな曲げが容易に加えられるれば、曲げのみでもRSM効果は実現し得ると考えられる。

この様な例は、Ni-Ti合金に典型的に見られる<sup>(50)</sup>。今その例を第9-2図に示そう。

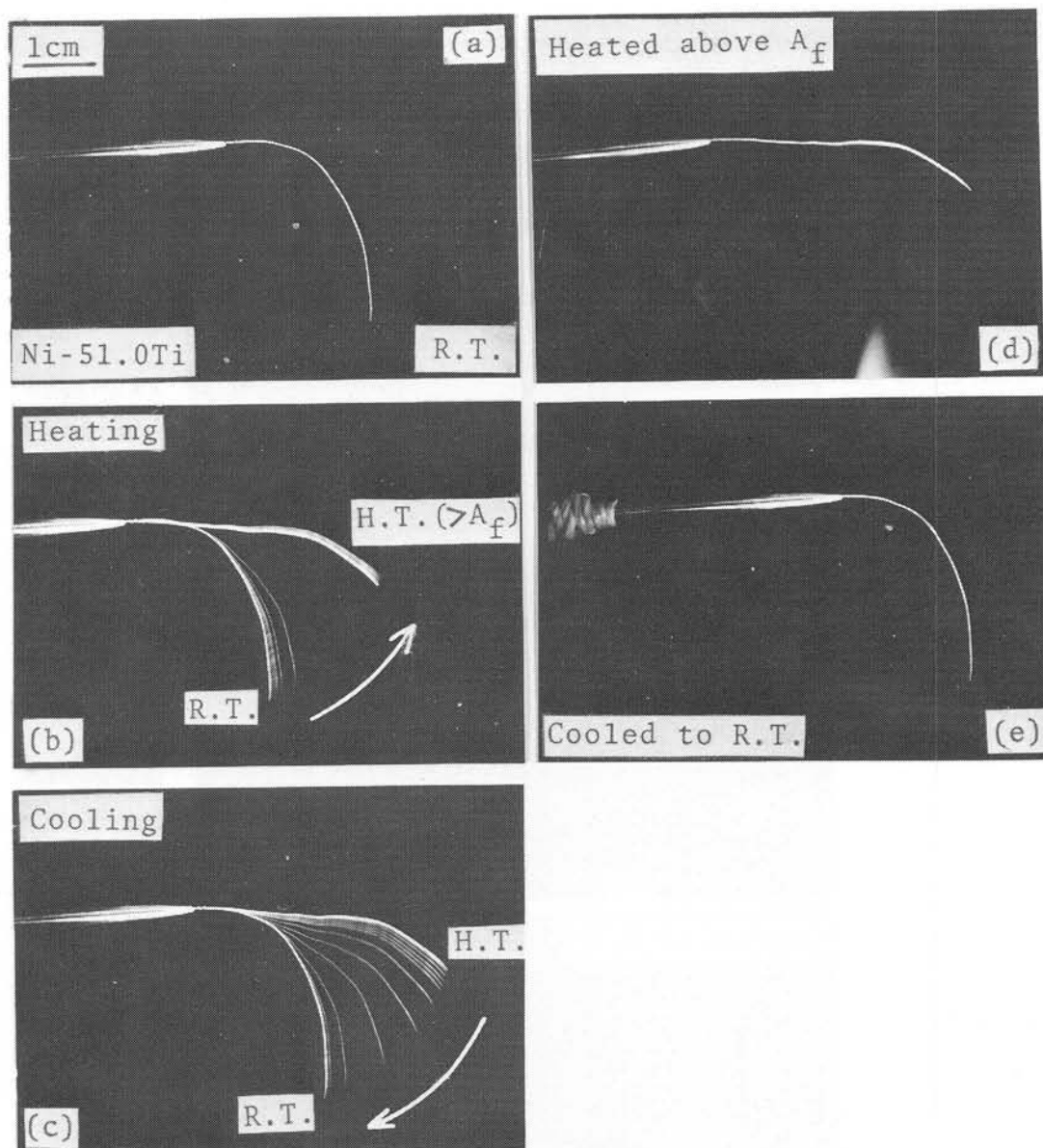
この図は著者らの共同研究の報告からの引用である<sup>(50,64)</sup>。

試料はNi-51 at% Ti合金である。 $M_s$ 点は約40℃であるので室温では完全にマルテンサイト相である。最初、真直な形状の試料を室温でヘアピン状に強く曲げる。弾性変形が戻ったところ



第9-1図：63.2 Ni-Al 合金のRSM効果：(a)室温 ( $M_f$ 点以下) で曲げ変形後、  
 (b)ライターの炎により  $A_f$ 点以上に加熱。(c)再冷却後。

で、9-2(a)のような状態となった。これを約  $100^\circ\text{C}$  までガスの炎で加熱すると、形状は、変形前の方向に戻る。但し、いくらかの残留歪が生ずる。炎をとり去り、放冷すると、今度は、変形時の形状に戻る、9-2(c)。2(b)、2(c)には、途中経過の様子が多重露光により、撮影されている。20回の熱サイクル後の加熱時、9-2(d)及び冷却時、9-2(e)の写真が示されているが、高温時、低温時共9-2(b)、9-2(c)におけるそれぞれの形状と殆んど変わらない。最初の加熱時に、いくらかの残留歪が生じる点を除けば(これも、量的な差であり、質的な差とは言えないほどのもの



第9-2図：Ni-51.0Ti合金のRSM効果

- (a) 室温で曲げ変形後。(b)  $A_f$ 点以上に加熱（低温相の形状から高温相の形状に変形する過程をストロボスコープを用い連続的に撮影してある）。(c) 再冷却（高→低の過程を連続撮影）。(d), (e) 20回の熱サイクル後 高温相(d), 低温相(e)の形状。

である）、Ni-Al合金の場合と同じ様相を呈していると言えよう。

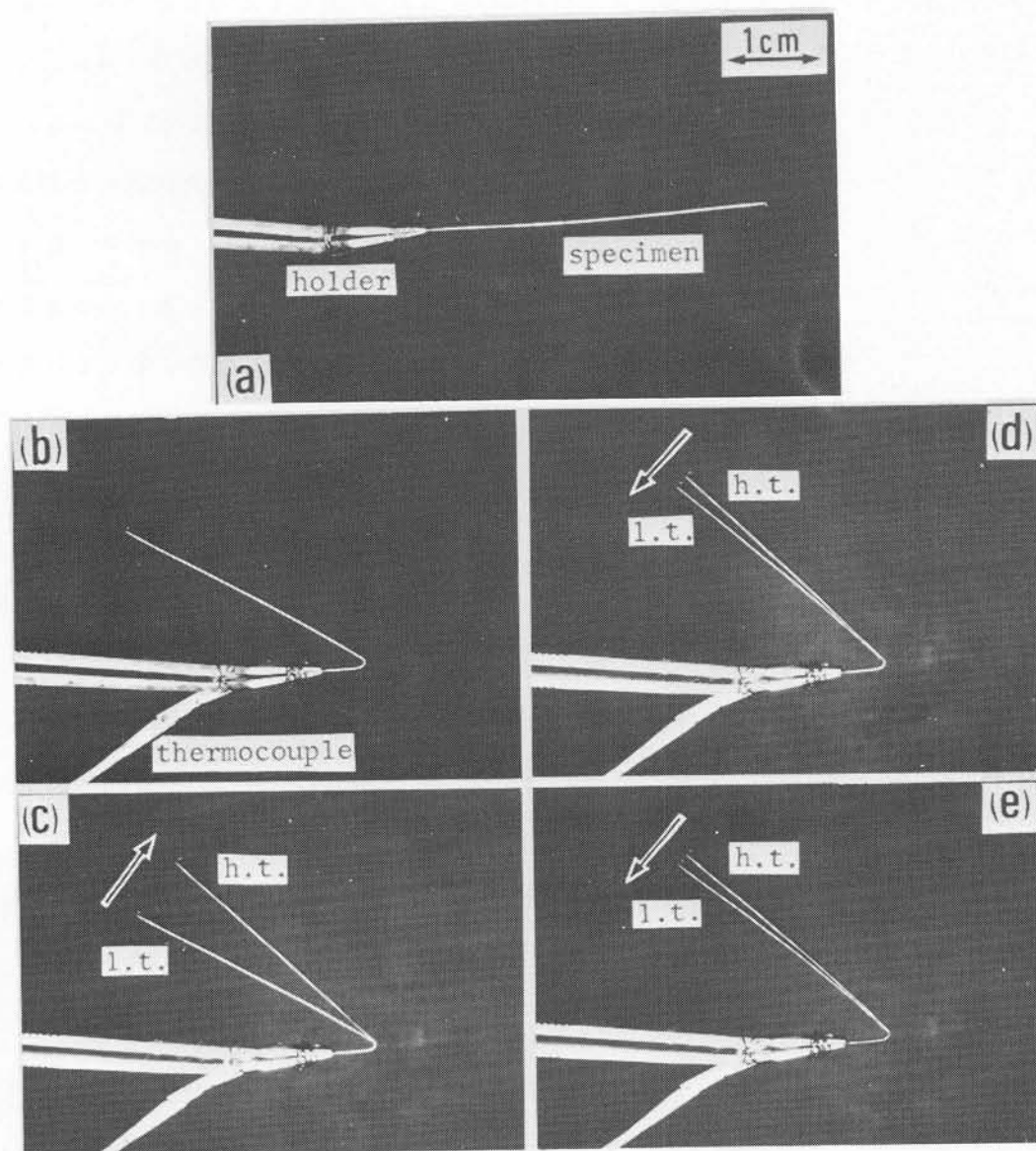
Ni-Ti合金の場合、Ni-Al合金と異なり、極めて加工し易い性質を持っているので、「強い変形」が曲げ変形のみで簡単に実現し得た、と考えられる。また、Cu-Al-Mn合金においても、基本的には、Ni-Ti合金と全く同様のRSM効果を示した。但し現在のところ未だ肉眼観察による確認のみである。

次に、二種類のFe-基マルテンサイト合金についての例を示そう。この合系の場合は、「強い変形」の定量的評価は、 $\beta$ -黄銅合金の様には明瞭でない。

第9-3図はFe-1.8.5Mn合金のRSM効果を示すものである。最初試料は、9-3(a)に示す

ように真直な形状をしている。この試料を室温（ $M_s$  点以下であることはいうまでもない）で強く曲げる、(9-3(b))。これをガスバーナーの炎で約  $280^\circ\text{C}$  まで加熱する。この時の温度は試料に密着したアルメルクロメル熱電対で測定した。試料形状は、部分的ではあるが回復する、9-3(c)。9-3(c)は、変形直後の形状と高温相（ $280^\circ\text{C}$ ）の形状を二重露光したもので、変形回復量が明瞭にわかる（以下の写真はすべて二重露光による）。

次に、試料を室温まで放冷し、充分冷えたところで、形状を撮影すると、9-3(d)の如くとなる。ここでも、高温相と低温相の試料形状が同時に観察でき、形状変化の量がよくわかる。変形時の形状が再冷却により完全に実現される訳では決していないが、以後の形状変化のくり返し性は、変化量



第9-3図：Fe-18.5Mn合金のRSM効果

- (a) 室温：変形前。(b) 室温で曲げ変形後。(c)  $A_f$  点以上に加熱（低温相および高温相の形状を二重露光により撮影）。(d) 再冷却後（高温相、低温相形状二重露光）。(e) 15回の熱サイクル後（高温相、低温相形状二重露光）。



は少ないものの、極めて良い。9-3(e)は、15回の熱サイクルを経た後の観察結果であるが、9-3(d)と殆んど変わらない形状変化を示す。すなわち、Fe-18.5Mn合金においては、 $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金と同様、試料を $M_s$ 点以下で強く変形すると、RSM効果を生ずることが判明した。しかし、RSM効果により、実現される高温相と低温相との間の形状変化の量は、 $\beta$ -黄銅型合金の場合に比べると小さい。この理由は、すでにFe基合金のOSM効果について述べた(第7章、8章)ことと関連するが、兩種合金マルテンサイト(或いは母相をも含めて)の変形モードの相違に由来すると言えよう。

なお、Fe-18.5Mn合金のRSM効果の実験中、誤って試料を赤熱温度(約600℃)にまで数秒間加熱したことがあったが、RSM効果は依然、 $A_f$ 直上に加熱した場合と同様に現われた。これは、後に詳しく述べるRSM効果の出現の源となる試料中の歪(或いは応力)場が、Fe-18.5Mn合金の場合は、非常に安定であることを示しているものとして、注目に値する。

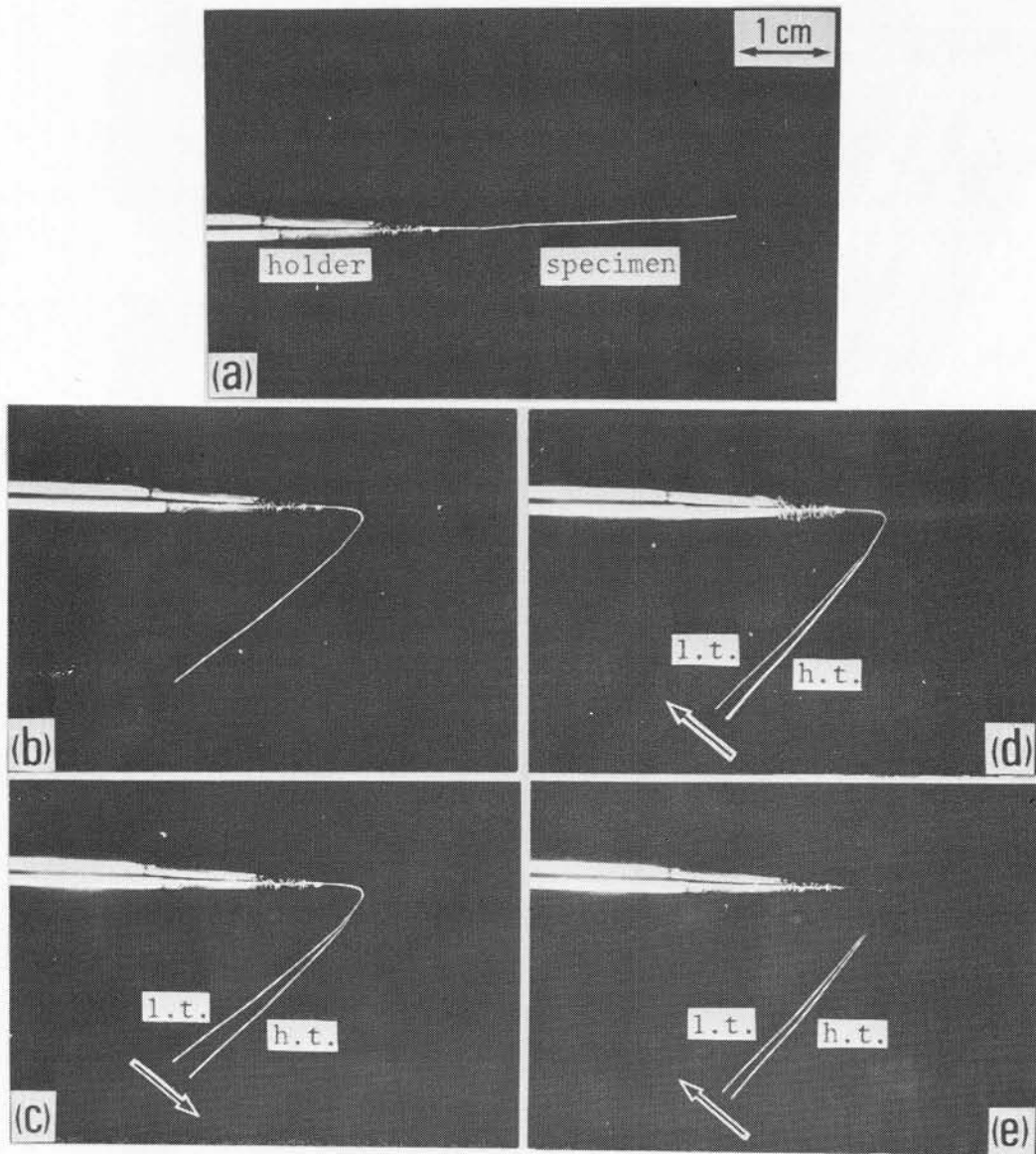
次に第9-4図にFe-30Ni合金のRSM効果を示す。前の例と同様、最初試料の形状は平らな薄板である、9-4(a)。Fe-30Ni合金の $M_s$ 点は約-50℃であるので、液体チッ素中で、この試料を強く曲げる。このままでは写真が撮影できないので、室温に昇温した後、写真を撮影したのが9-4(b)である。 $A_f$ 点が約360℃と高温なので、室温では未だ逆変態は生じていないので、室温での形状が低温相の形状を示し得る。また逆に、高温から冷却する場合は、 $M_s$ 点が-50℃であるので、室温では未だ高温相(母相)の形状を示し得る。

以上の考察から、本合金では、どちらの相の形状も室温で観察、撮影した。Fe-18.5Mn合金の場合と同様、高温相、低温相の形状を二重露光により撮影した。9-4(c)は、約400℃に加熱後、室温で観察したもので、低温相形状(変形直後)から高温相形状への部分的回復の様子がよくわかる。しかしこの量は、Fe-18.5Mn合金の場合と比較すると少ない。次に、この試料を、再度液体チッ素中に浸し、但し応力は少しも加えず、変態させた後、室温に引き上げ、撮影したのが、9-4(d)である。9-4(e)は、この熱サイクルを12回くり返した後のものである。4(d)と4(e)の間では回復量に差があるが、これは、撮影技術上の困難さ(主として加熱の条件が必ずしも一定でないことに起因する)によるので本質的には9-3図のFe-18.5Mn合金の場合と変わらないと考えられる。

即ち、Fe-30Ni合金においても、Fe-18.5Mn合金と同様、試料を $M_s$ 点以下で強く変形すると、RSM効果が発現することが判明した。Fe-30Ni合金の場合、すでに永沢が<sup>(42)</sup>、OSM効果を見い出しており、ゆるやかな曲げ(曲率小)の場合のOSMの例が示されている。従って、Fe-基合金においても、RSM効果実現の必要条件は、 $M_s$ 点(或いは $M_d$ 点)以下で、ある限界を越えた強い変形を加えた時に生ずるであろうと理解される。

以上の如く、本実験では、 $\beta$ -黄銅型合金においても、またFe-基合金においても、試料を $M_s$





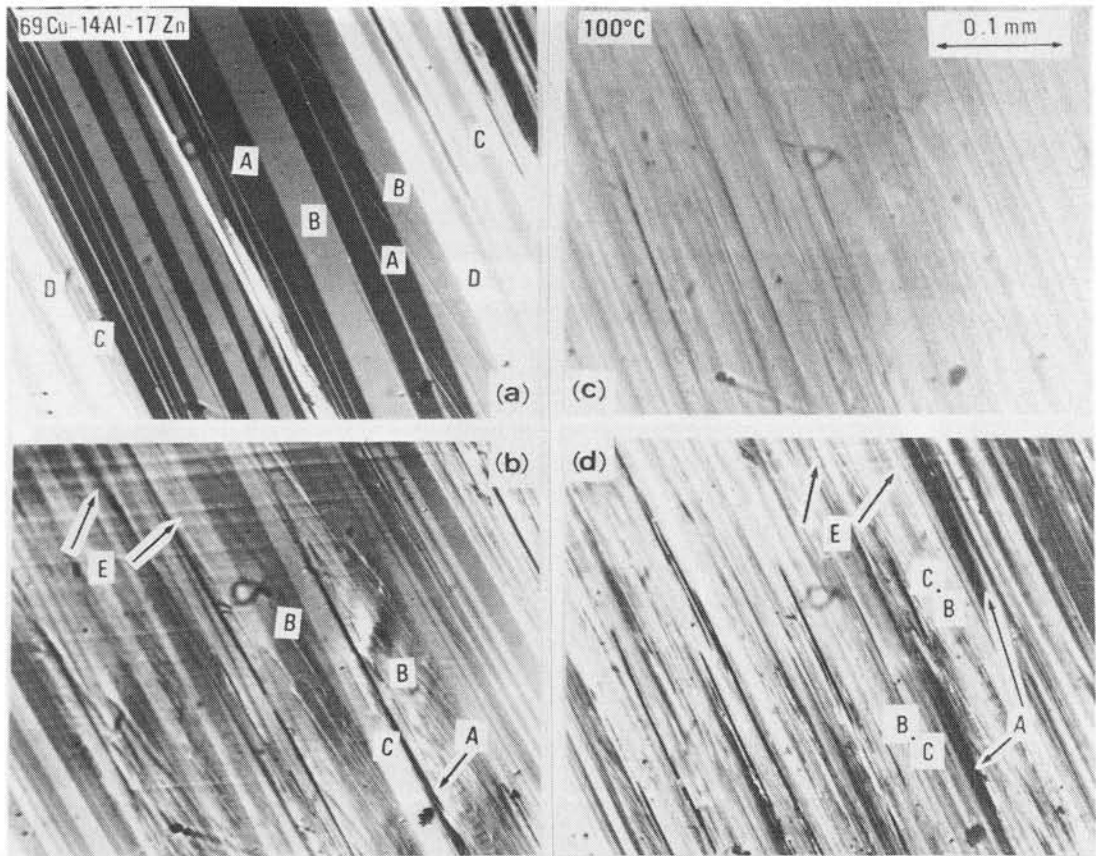
第 9-4 図: Fe-30 Ni 合金の R S M 効果

- (a) 室温、変形前。(b) 液体チッ素中で曲げ変形後、室温で撮影。  
 (c)  $A_f$  点以上に加熱後 (低温相、高温相形状とも室温で二重露光)。  
 (d) 再冷却後 (二重露光)。(e) 12 回の熱サイクル後 (二重露光)。

点以下で強く変形すると R S M 効果を実現することが判明した。それでは、R S M 効果に伴い、試料では何が生じているのであろうか？以下に、69 Cu-14 Al-17 Zn 合金、及び Fe-18.5 Mn 合金の R S M 効果に伴う組織変化の観察結果を示そう。

### 3-2: 69 Cu-14 Al-17 Zn 合金の R S M 効果に伴う組織変化の光学顕微鏡観察

第 9-5 図は、R S M 効果に伴う 69.2 Cu-13.8 Al-17.0 Zn 合金の組織変化を示すものである。焼入れ直後の、多結晶試料をナイタールで電解研磨、全面マルテンサイトとなっているのがわかる、9-5 (a)。この視野範囲ではマルテンサイト相は主として兄弟晶 A、B、C 及び D からなっている。



第9-5図：69Cu-14Al-17Zn合金マルテンサイトのRSM効果に伴う光学顕微鏡組織観察。

- (a) as-quench。A-Dは兄弟晶を表わす。(b)室温で約7%の引張変形後、Aは殆んど消え、B or Cとなっている。また新たなマルテンサイト晶Eが出現している。
- (c)逆変態後(100°C)、すべて母相となっている(すじは、逆変態による表面起伏)。
- (d)再冷却後、室温組織は(a)に戻らず、むしろ(b)に近い。

これらの兄弟晶は偏光光源のもとでは特別の色がつくので容易に区別がつく(黑白フィルム上では、濃度の差として現われる)。次にこの試料を室温で約7%引張変形した(歪量は、試料表面上の腐食孔を目印として、フィルム上でのその間の測長により算出した)、9-5(b)。兄弟晶A B及びDは殆んど消失し、兄弟晶、B及びCがA或いはDを喰って成長しているのがわかる。元Bの部分がCに成長しているところもあるので、もう少し大きな歪を与えれば、全ての兄弟晶がCに「変態」するとも考えられる。また、写真上部には、A~D以外の新しい兄弟晶Eが成長したのが観察される。次に、試料を大気中で100°Cに加熱すると、全てのマルテンサイトは消失し、表面の色は偏光下で黄土色となり、母相に逆変態していることが確認された、9-5(c)。写真上に見えるかすかな「すじ」は逆変態による逆向きの表面起伏であり、マルテンサイト相によるものではない。何故ならこの試料は、マルテンサイト相の状態で電解研磨をしているからである。次に、試料を室温に冷却すると、9-5(d)の様になる。マルテンサイト相が再び成長しているのがわかるが、その配列は、as-quenchの状態(9-5(a))とは大きく異なり、むしろ変形組織に近いと言える。例

えば 9-5 (d)には、マルテンサイト A が再び成長しているが、その位置、大きさは、9-5 (b)の変形時に極めて近い。兄弟晶 B、C の配列は必ずしも 9-5 (b)と同一ではないが、as-quench 状態にではなく、むしろ、変形時の配列に近づこうとしているのがわかる。また兄弟晶 E も再び 9-5 (d)では、その量は 9-5 (b)に比べ少ないが、観察される。腐食孔の目印間の標点距離から測定した長さ変化によれば、最初の加熱で母相に戻った時点で、初めの引張歪 7% の約 80% が回復し、また次の冷却時には約 50% が再び加わった（即ち、冷却時に再度伸びた訳である）。この歪「回復・実現」の様子は、先の Ni-51Ti 合金の例等とよく対応する。また、再冷却時のマルテンサイト相の配列が、変形時と完全に同一とならないのは、歪「再現」の量が部分的であることとよく対応すると言える。なお、引張歪 7% は、 $\beta$ -黄銅型合金のマルテンサイト相の「容易塑性流動域」歪が通常はどの合金でも最大 5~6% であることを考えると、この領域を越えた歪量であることが考えられる。

### 3-3: RSM 効果に伴う Fe-18.5 Mn 合金の組織変化の電子顕微鏡直接観察

第 9-6 図は、RSM 効果に伴う Fe-18.5 Mn 合金の組織変化を示す電子顕微鏡写真である。写真は  $\rightarrow$  印の部分の目印でわかるように、全て同一視野である。9-6 (a)は、室温で強く曲げ変形後、電子顕微鏡観察した写真である。多数の積層欠陥の存在する部分が  $\epsilon$  (hcp) 相である。これは、9-6 (d)の制限視野回折写真により確認されている。下の隅の部分は残留オーステナイトである。この試料を、電子顕微鏡内で約 380°C に加熱すると、 $\epsilon$  相は消失する、9-6 (b)。 $\epsilon$  相の存在した個所には、 $\rightarrow$  矢印で示すように多数の転位が存在する。これは、 $\epsilon$  相内の積層欠陥の収縮、或いは  $\epsilon$  相そのものの収縮のいずれかの結果によるものと考えられる\*。

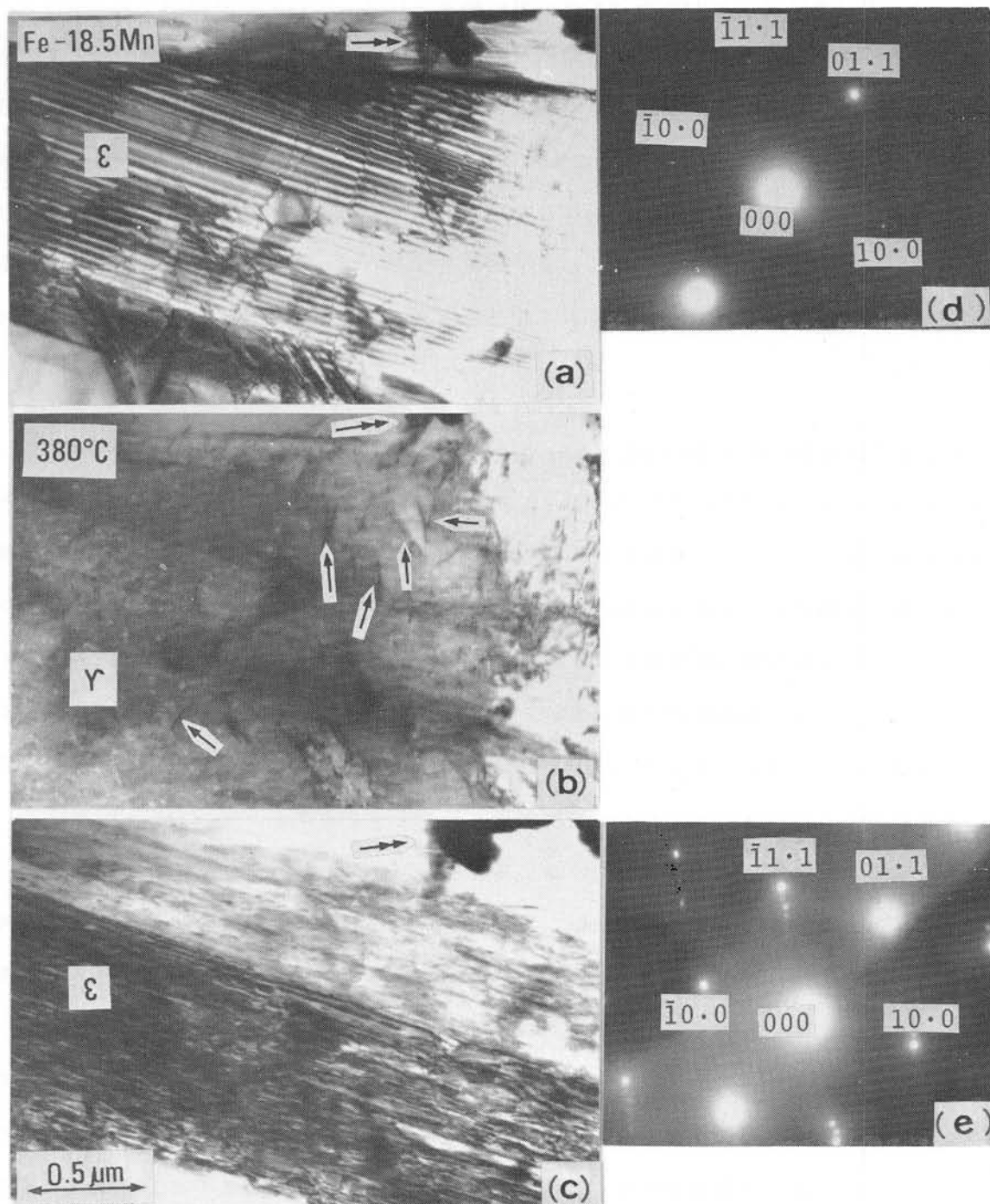
次にこの試料を電子顕微鏡中で室温迄冷却すると、変形時の  $\epsilon$  相と同一方位の  $\epsilon$  相が、同一個所に成長する、9-6 (c)。 $\epsilon$  相中の格子欠陥、また  $\epsilon$ - $\gamma$  相の境界等に若干の相異はあるが、再冷却の際の  $\epsilon$  相の方位、結晶の大きさは、ほぼ変形時と同じと見てよい。9-6 (e)は 9-6 (c)の制限視野回折写真であり、9-6 (d)と同一方位であることがわかる。

変形の不均一さもあり、無論、試料全面にわたりこのように理想的に観察される訳ではなく、ある個所では、 $\epsilon$  相は室温では再成長していないところもあったり、また再成長しても、 $\epsilon$  相の量は変形時よりは少ない場合も観察されている。これは、9-3 図で示したように、Fe-18.5 Mn 合金の RSM 効果による形状回復が部分的であることを対応している。

しかしながらここで重要なことは、Fe-18.5 Mn 合金のような、マルテンサイト変態の温度ヒステシスの大きな合金においても、9-6 図に示したように、RSM 効果に伴って、 $\epsilon$  相の成長の方向がコントロールされている、という事実である。

\*  $\epsilon \rightarrow \text{SF} \rightarrow \gamma$  (この時、SF は  $\gamma$  相中の転位に収縮する) の過程は、第 7 章の 18-8 ステンレス鋼で示した通りである。

以上の観察が示すように、RSM効果においては、 $\beta$ -黄銅型合金、Fe-基合金のいずれにおいても、再冷却時のマルテンサイト晶の成長がコントロールされ、変形時のマルテンサイトが成長する（少なくとも部分的に）ことがわかった。それでは、RSM効果の原因、マルテンサイト晶の



第9-6図：Fe-18.5Mn合金のRSM効果に伴う組織変化の電子顕微鏡観察。

- (a) 室温で曲げ変形後。→→ は同一視野を示す目印。
- (b) 380°Cに加熱後、 $\epsilon$ 相は消滅、 $\epsilon$ 相のあった個所には多数の転位（矢印）が存在する。
- (c) 再冷却後、(a)と同一方位の $\epsilon$ 相が再び成長。
- (d) (a)の制限視野回折像： $\epsilon$ 相
- (e) (c)の制限視野回折像、(d)と同一方位であることがわかる。

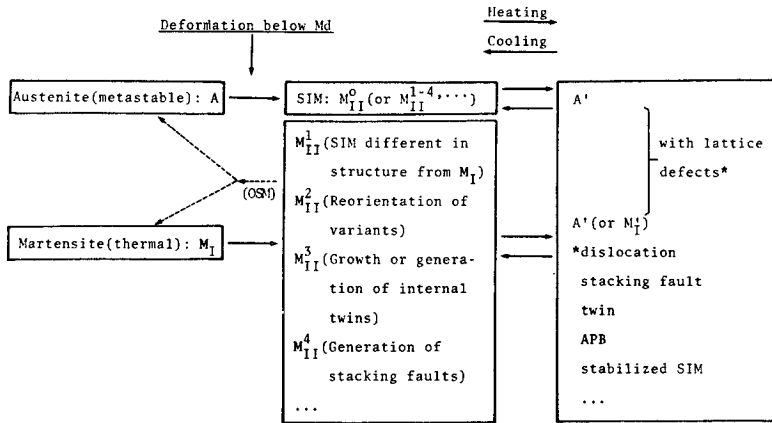
成長をコントロールする要因、そして R S M 効果の機構とは、どのようなものであろうか？ 以下に R S M 効果の機構に関するモデルを提出し、検討を加えることとしよう。

#### 第 4 節 考 察

##### 4-1 R S M 効果の機構に関するモデル

第 9-7 図は、R S M 効果の機構のモデル図である。

試料が最初オーステナイト状態（高温相）或いは  $M_s$  点以下  $M_f$  以上の間、即ち部分的に変態した状態の時は、R S M 効果は、第 9-7 図の上部の径路に従って出現する筈である。即ち、 $A \rightarrow$



第 9-7 図：R S M 効果の機構の概念図。

$M_{II}^0$ （或いは  $M_{II}^1 \sim 4$ ） $\rightleftharpoons$   $A'$  の径路をとる。ここで  $A$  は、残留オーステナイト（試料全面でも一部分でもどちらでもよい）、 $M_{II}^0$  は、S I M（応力誘起マルテンサイト）、 $A'$  は、 $M_{II}^0$  から加熱により逆変態して生じたオーステナイト、をそれぞれ示す。 $M_{II}^0$  を図の下半部に記された thermal martensite  $M_I$  と区別する理由は、応力誘起マルテンサイトが、その兄弟晶の配列の様相、或いは格子欠陥の分布等において  $M_I$  と異なると考えられるからである。また逆変態により生じたオーステナイトを  $A'$  とし、最初の準安定オーステナイト  $A$  と区別する理由は、試料が予め強い変形を受けているので、逆変態後もオーステナイト  $A'$  中にはその影響を受けて、 $A$  と比べれば余分な格子欠陥等を含んでいるためである。

この機構は、通常オーステナイトが残留する、Fe 基合金に当てはまるものと考えられる。実際、第 9-6 図に見られるように、Fe-18.5 Mn 合金においてはこの図式が成り立っていると考えられる。

さて、試料が少なくとも  $M_d$  温度（通常  $M_s$  温度）以下で強い変形を受けると、残留オーステナイト中には新たなマルテンサイト相が形成される。また  $M_s$  点以下で変形した場合には、この他に、すでにあるマルテンサイト晶が更に成長する（即ち  $A \rightarrow M_{II}^0$ ）。今、これを  $A_f$  点以上に加熱

すると、逆変態により、 $A'$  となる。これを再冷却すると、 $A'$  の中に存在する格子欠陥それ自体、或いは格子欠陥の持つ歪場（或いは応力場）に強い拘束を受け、マルテンサイトは、thermal  $M_I$  ではなく  $M_{II}^0$  に全面的或いは一部分成長する。

9-6(b) → 9-6(c) は、まさにこの過程を実証している。

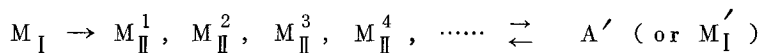
R S M 効果実現の必要条件としての強い変形の効果は、 $A'$  の中に余分な格子欠陥、或いは何らかの歪場を残すことにあったと言えよう。

Kuporev らは<sup>(78)</sup>、Cu-Al-Mn 合金において、 $M_d$  点以上で強く変形し、以後  $M_s$  点以下に冷却すると試料はこの変形（曲げ変形）の方向に曲がり、以後加熱・冷却のサイクルに伴い、RSM 効果が実現したことを報告しているが、この場合「母相の塑性変形」によって生じた歪場が、この 9-7 図の図式の中で言えば、 $M_d$  以下での「強い変形」の源となっていると考えられよう。

さて、R S M 効果は  $M_{II}^0 \rightleftharpoons A'$  の繰返しを生ずる訳であるが、この繰返しは、 $A'$  中の格子欠陥なり、歪場が熱エネルギー等により消失しない限り続くであろうことは容易に理解できる。

また、Fe-基合金では、母相（或いは多分マルテンサイト相もまた）容易に迂りによる塑性変形を受け易いため、O S M 効果は、第 7、8 章で示したように部分的であった。しかしながら、この迂り変形を生じ易いという特質がまた、逆に  $A'$  の中に余分な転位等を多量に残留しやすくし、その結果 R S M 効果を生じさせ得ることにもなったと考えられる。

次に、試料が完全にマルテンサイト状態の時、言い換えれば、 $M_f$  点以下で変形を行なった場合には、R S M 効果は、9-7 図の下部の図式に従って進行するであろう。即ち、



である。

$M_I$  は変形により、試料の一部或いは全体にわたり、 $M_{II}^1 \sim 4, \dots$  のいずれか、或いはそれらの組み合わせからなる、*virgin martensite* とは異なる、「相」或いは組織に変化する。

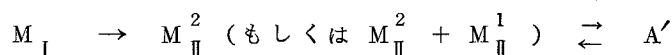
ここで、 $M_I$  は焼入れにより生じた「熱的」マルテンサイト、 $M_{II}^1$  は、 $M_I$  とは異なる結晶構造を持つ、変形によって生じた S I M（応力誘起マルテンサイト）、 $M_{II}^2$  は応力により、 $M_I$  における兄弟晶の配列が応力（変形）に最も適した方位に再配列して生じた S I M、 $M_{II}^3$  は、変形により、 $M_I$  中の双晶が喰い合って一方の結晶が成長するか、或いは、 $M_I$  中に新らたな双晶を形成することにより生じた S I M、 $M_{II}^4$  は、変形により  $M_I$  の中に新らたに積層欠陥が導入されて生じた S I M、等々である。

変形量が大きく、従って歪量が大なる場合は次のようなことが生ずる。外部応力の一部は直接的に格子欠陥を生ぜしめる。これは逆変態の際に母相に保存される。また強い変形で生じた  $M_{II}^1 \sim 4, \dots$  の状態は、母相と *virgin martensite* ( $M_I$ ) との間には存在したある対応関係（主として *self accommodation* を生じさせるところの対応関係と考えればよい）が乱されている。しかし、



逆変態により母相に戻った場合も、母相の方位は元の方位を維持していることは実験的に明らかである。となれば  $M_{II}^{1\sim4}, \dots$  の形成に費された有効なエネルギーはどこに消えるのであろうか？ このエネルギーが、何らかの形で、母相中に母相の方位、結晶構造を変えることなく貯えられるとしたら、やはり、転位、APB、積層欠陥……といったものとして貯えられるであろう。

従って、逆変態によって生じた母相は、もはや元の A ではなく A' になる。そしてこの A' の中の格子欠陥が次の冷却の際の変態の直接の核となる場合もあれば、また格子欠陥の持つ歪場がマルテンサイト晶の成長の方向を規制すること等の結果、 $A' \rightarrow M_{II}^{1\sim4}, \dots$  が生じ、従って低温相の形状は変形時に戻る（部分的或いは全体が）。この下部の図式は、完全マルテンサイト状態の場合に最も大きな形状記憶性を有する  $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金に当てはまるであろう。実際、このモデルは第 9-5 図において示した様に、Cu-Al-Zn 合金の RSM 効果において明瞭に証明されている。この場合は上の図式において、



が生じていると考えられる。

ところで、上図中の ( $M_I'$ ) は次のことを意味している。即ち、 $M_I'$  は  $M_I$  と結晶構造は同じであるが、中に含まれる格子欠陥等の配列が  $M_I$  と異なるもので、丁度 A に対する A' と同様の関係にある。たとえば図中で、 $M_{II}^1$  なる SIM は、A から生じたのではなく、 $M_I$  から応力により生じたのであるから  $M_{II}^1$  の「母相」は実は、A ではなく  $M_I$  の筈である。それは  $M_{II}^0$  の母相が A であるのと全く同様である。この場合従って A は  $M_{II}^1$  の “grandmother phase” となる。この様な変態は、実は、本研究の第 5 章で示した Ni-Al-Co 合金の形状記憶効果の特異性、即ち形状回復が  $\beta_1$  母相への逆変態によらないで生じること、にすでに出現していたと見做して良いであろう。擬弾性変形による SIM 形成の場合は、 $M_I$  が  $M_{II}^1$  の母相であることは中西らの Au-Cd 合金の研究<sup>(61)</sup>において示されている。また極く最近、大塚、清水ら<sup>(92)</sup>、Wayman ら<sup>(65)</sup>、は Cu-Al-Ni, Cu-Zn 合金において、「martensite to martensite 変態」を見出し報告している。

もし、この逆の変態において、 $M_{II}^1$  が一挙に grandmother phase A に戻らないで、 $M_I$ に戻るとしたら（このことは目下のところは、我々の研究した Ni-Al-Co 合金においても、実験的には確認されていない。）、 $M_I \rightarrow M_{II}^{1\sim4}, \dots \rightleftharpoons M_I'$  が生じてても良いであろう。最後のサイクルのところは  $M_I$  にではなく  $M_I'$  になることについては、既に述べた通りである。

ところで、もし変形量が少なく、A' (or  $M_I'$ ) の中に A (or  $M_I$ ) と区別するに足る十分な格子欠陥なり、歪場が生じない時には、点線で示した径路に従って OSM 効果が生ずるであろうことは、容易に理解できよう。実はこの左半分の図式は、既に第 6 章で示した第 6-18 図に他ならない（但し、擬弾性の項は省略してある）。

なおまた、 $A'$  (or  $M_I'$ ) 中の格子欠陥或いは歪場について言えば、格子欠陥の他、 $A_f M_I$  以上でなお安定である stabilized SIM (佐分利ら<sup>(89)</sup>)、また図に掲げたもの以外にも  $A'$  (or  $M_I'$ )  $\rightarrow M_{II}^0 \sim 4, \dots$  に効果を与え得るものもあるであろう。大島らは<sup>(87)</sup>、二相共存状態の Cu-Zn 合金においては、RSM効果は、さほど強い変形なしに生じ得ることを示した。これは、 $\beta$ 相中の第二相 $\alpha$ プラス粒子の塑性変形の結果生じた歪場が、RSM効果の源となっていると考えられる。この場合、試料全体としては巨視的変形量が小さいとしても、 $\alpha$ 相粒子近傍においては、 $\alpha$ 相の塑性変形、或いは、 $\alpha$ 相近傍の $\beta$ 相の局部的応力集中(析出硬化の機構を考えれば、応力集中はよく理解できよう)が生じている訳であるから、「強い変形」なる条件をこの場合だけ特に除外する必要はないであろう。むしろ、RSM効果の源としての「歪場の源」の中に、「第二相」を加えねばならない、ということになる。

また、Delaey<sup>(80)</sup>らは、Kuporevと同様な実験を Cu-Zn-Al (B2構造)合金において行ない、RSM効果を示したが、彼等もまた、母相での少しの塑性変形によりRSM効果を生じ得るとしている。然しながら、元来 $\beta$ -黄銅型合金は、母相に比べマルテンサイト相は数倍以上軟かいのであるから、母相が塑性変形する程の応力(或いは歪)レベルでは、マルテンサイト相にとってはかなりの強変形に相当することになるであろう。無論、「強い変形」の定量的定義は、既に示した様に、 $\beta$ -黄銅合金の場合、マルテンサイト相の容易塑性流動域を越える歪(or 応力)にあると考えられるが、いずれにしろ、他の合金系も含めて更に詳しく検討されねばならないであろう。

なおまたつけ加えると、 $A'$  (or  $M_I'$ ) 中の格子欠陥は、変形のみによってではなく、加熱・冷却のサイクルのみによっても生じ得る。梶原ら<sup>(95)</sup>が示したところによれば、Fe-Pt合金のマルテンサイト変態の場合、熱サイクルを数回くり返すことにより、マルテンサイト・オーステナイト結晶の境界の場所に、からみ合った転位群が生じるという。そしてこの転位群は、マルテンサイト晶の成長の方向を規制することも確認されている。RSM効果の場合、数回或いは数十回、また佐分利ら<sup>(86)</sup>によれば100回に及んでも効果が持続することが確認されているが、これは変形による余剰格子欠陥に加えて熱サイクルによる上記のような転位群とが重なって存在するため、歪場の源としての格子欠陥が安定化されるために生じ得るものと考えられる。

#### 4-2: RSM効果の寄因に関する他の研究者の説に関する検討

RSM効果の起因については、L. Delaeyら<sup>(66)</sup>、J. Perkins<sup>(81)</sup>及び最近、B. I. Wasilewski<sup>(82)</sup>、らによっても説明されている。Delaeyらの説明によれば、彼らのいう two-way shape memory effect では、変形による(マルテンサイト変態の)核の優先方位配向が生じ、この核が兄弟晶の配向を規定し、冷却の際、変形状態の形状が実現される、とした。Delaeyらのこれ迄のマルテンサイト変態の一連のモデル(本研究第4章に紹介してある)から生ずるひとつの結論であるが、これは我々のモデル図のうちのひとつ  $M_I \rightarrow M_{II}^2 \rightleftharpoons A'$  を言い表わしていることに



なる。また、「核」の具体的説明はない。DeLaeyらのモデルは、従って我々の提案したモデルの一部をなすということであろう。Perkinsの提案はかなり混乱したものである。Perkinsのモデルの出発点は、(1)変形は不均一変形の場合にのみRSM効果が生ずる、(2)変形温度は $M_f$ 以上である、という二点に立っている。そして、ここを出発点として、曲げた試料内の応力(歪)分布と、母相、マルテンサイトの混在の分布、を描き出し、冷却の際の逆応力の源を考察している。しかしながら、既に示したように、(1)の条件は、事実と合致しない。即ちRSM効果は、引張変形においても、また圧縮変形においても実現され得るからである。また条件(2)も我々の結果<sup>(49)</sup>を理解していないことになる。従ってPerkinsのモデルは、RSM効果の事実のほんの一部を見て立てた仮定である上、複雑に過ぎ、RSM効果を説明したものとはなっていない。次にWasilewskiの説明は、大体において我々や、DeLaeyらと同様な考え即ち、変形によるマルテンサイトのある変化、再配向とか、再変態等がひとつの原因となること、を述べているが、Wasilewskiはまた、RSM効果にとっては、塑性変形それ自体は必ずしも必要としない、としている。それは、Wasilewskiの観察によれば、変形を加えなくても、低温相になると自発的に変形し、高温相ではそれは消失し、以後はそれがくり返すというのである。しかし、これはすでに、Wechseler, Libermann及びReadが示したAu-Cd合金の「熱弾性型マルテンサイト変態」の特徴として以前に示されたものである。即ち、単一相境界変態の場合は、変態による格子歪をself accommodateすることなしに、相境界のところで、試料が折れ曲がり、格子歪をその形で解消することがわかっているが、このこと自体は、RSM効果とは言えないであろう。今ここで問題にしているのは、予めある特定の方向に変形した場合の形状変化であって、変態それ自体が内包している形状変化ではない。

いずれにしろ、RSM効果の原因、機構は9-7図でつぎの訳ではないであろう。更に詳細な実験を行うことにより、この機構図は更に改良されるであろう。

#### 4-3: Fe-基合金におけるRSM効果と熱弾性型マルテンサイト変態との関係について

Fe-基合金においてもRSM効果が存在する事実は、通常熱弾性型マルテンサイト変態をしないと考えられている、この合金にも熱弾性型変態様のマルテンサイト変態が進行することを示唆している。

熱弾性型変態のひとつの特徴は、加熱・冷却のサイクルに伴って、同じ方位のマルテンサイトが同一個所に出現すること、即ちマルテンサイトとオーステナイトの間に結晶方位の記憶効果が存在することにある。9-3図及び9-4図に示したFe-18.5Mn合金及びFe-30Ni合金の場合、少なくとも、強い曲げ変形を受けた部分では、マルテンサイト結晶は10数回の熱サイクル後もなお、同じ経路を経て成長或いは消滅していると考えられる。またFe-18.5Mn合金の変態の電子顕微鏡観察の結果が示すところによれば(第9-6図)、再冷却後の $\epsilon$ (hcp)相は、変形時の $\epsilon$ 相と同一方位を有している。また、既に第7章、8章で示した様に $\epsilon$ (hcp)相の場合、マル

テンサイト相は元の母相の方位を記憶している。

とすれば、Fe 基合金においても、少なくとも熱弾性型マルテンサイト変態の特徴のひとつを有していることになる。 $\beta$ -黄銅型合金の熱弾性型変態と異なる点は、 $M_s(M_f) - A_s(A_f)$  間の温度履歴の大きさが異なる、という点になる。

よく知られているように、熱弾性型変態の際の自由エネルギーの変化は、

$$\delta F = V \Delta F + E_s + E_{el} \quad \dots\dots\dots (9-1)$$

ここで  $\Delta F$  は  $F_A - F_M$  (但し単位体積当り)、 $V$  は変態した領域の体積、 $E_s$ : 表面エネルギー、 $E_{el}$ : 弾性エネルギーである。 $E_s$  は通常小さいと見做し、熱弾性平衡とは、 $V \Delta F$  と、 $E_{el}$  とがバランスし  $\delta F$  がある最小値の状態の時生ずる (化学自由エネルギーは変態により減少するが、弾性エネルギーは逆にマルテンサイト相の成長により結晶内に新たに加えられる。従ってこの二つは互いに符号を逆にする)。これは Kurdjumov ら<sup>(9)</sup> によって最初に提案された式と同等である。

熱弾性型マルテンサイト合金として規則格子構造を有する  $\beta$ -黄銅型合金が多いのは、母相である  $\beta$  相が規則構造を有する故に、 $E_{el}$  が高く (弾性的に硬く)、塑性変形を受けにくいからであるとされている (Wayman, 清水, 大塚等)<sup>(53,85)</sup>。

鉄合金等では一方、母相は軟かく塑性変形を受け易いので、変態によって生ずる歪エネルギーを弾性エネルギーとして貯えることができず、塑性変形 (ひき変形) として解消してしまうので、変態は非可逆的となる、という訳である。ところで、今 Fe-基合金の RSM 効果においては試料は予め強い塑性変形を受けているので、いわば加工硬化が生じている。9-7 図で言えば、 $A'$  中の転位群は  $A'$  の見掛けの降伏強度を増加させ、従って変態歪を弾性エネルギーとして貯える可能性はそれだけ大きくなる。

Fe-基合金の RSM 効果では、上記の様な事情が、「熱弾性型変態」様の変態を呈するひとつの理由であると考えられる。

鈴木 (秀) は<sup>(83)</sup>、(9-1) 式を少し変更し、

$$\delta F = V \Delta F + E_s + E_{el} + E_{pl} \quad \dots\dots\dots (9-2)$$

とし、 $E_{pl}$  は母相の塑性変形によって消散されるエネルギーであり、このエネルギーが小さいことが、熱弾性型マルテンサイト変態の条件であるとした。これは上述の議論と同一である。

なお、Fe-18.5 Mn 合金の場合の様に  $fcc \rightleftharpoons hcp$  変態の場合について言えば、すでに第 7 章、4-1 項で言及したように、部分転位の運動による変態は本質的に可逆的であるか、或いは少なくとも可逆性を含んでいるので、「熱弾性型変態」様の変態が生じる可能性は存在する。無論、 $fcc \rightleftharpoons bcc$  変態である Fe-30 Ni 合金においてさえ、西山<sup>(51)</sup> の報告にあるように、マルテンサイト結晶との間には結晶方位記憶効果があるのだから、Fe-基合金において「熱弾性型」変態が存

在し得る可能性はあると言えよう。

## 第 5 節 結論ならびに総括

本研究において著者は、いくつかの  $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金及び Fe-基マルテンサイト合金において試料を変形後、加熱・冷却のサイクルを加えると、このサイクルに伴って、変形前、変形後の試料形状がくり返し実現することを見出し、この現象を R S M 効果（可逆形状記憶効果）と名付けた。

R S M 効果は、

- (1) マルテンサイト合金試料がある限度を越えた変形を受けると生ずることが明らかとなった。 $\beta$ -黄銅型合金にあっては、この限度は、通常、マルテンサイト結晶の「容易塑性流動領域」を越える歪（ないし応力）であることもわかった。
- (2) R S M 効果は、合金の種類、マルテンサイト相の構造を問わず、マルテンサイト合金の全てにおいて、上記条件（強い変形）を満足すれば出現することが明らかとなった。
- (3) 上記「強い変形」の役割は、逆変態時、母相中に格子欠陥或いは何らかの歪場を形成せしめることにあり、これらが次の冷却の際のマルテンサイト晶の成長の方向を規制することによって再び変形時の形状が出現すると考えられる。
- (4) 従ってこの強い変形は試料全体にわたる必要はなく、局部的であってもよいし、試料内部の一部であっても良い。また「強い変形」に相当する強い歪場、たとえば強い磁場等も R S M 効果の origin となり得よう。
- (5) R S M 効果の機構に関するモデルを提出し、光学顕微鏡及び電子顕微鏡による R S M 効果途中の組織変化の観察結果との対応がなされ、モデルの有効性が裏付けられた。

## 第10章 総 括

以上の研究結果は次のように総括される。

第2章においては、Ni-Al  $\beta_1$  相合金のマルテンサイト変態について研究を行なった。

光学顕微鏡および電子顕微鏡による観察を行い、63.8 Ni-1 Co-Al 合金(A)および Co を含まない 62.1 Ni-Al ~ 63.8 Ni-Al 合金(B)の変態モード、結晶構造、内部組織(欠陥)を研究した結果、合金Aと合金Bとの間には変態モードに差があることが判明した。すなわち、合金Aにおいては変態の温度ヒステリシスが大きく、必ずしも典型的な熱弾性型マルテンサイト変態を示さなかった。一方合金Bでは、 $\beta$ -黄銅型マルテンサイトに通常見られる熱弾性型変態が観察された。

マルテンサイトの結晶構造のうちの一つは  $L1_0$  型 (Cu Au I 型) 構造であることが判明した。また、マルテンサイトの内部欠陥は  $\{111\}_t \langle 112 \rangle_t$  双晶であることを見出し、双晶モードが決定された。結晶構造と内部双晶は両種合金とも共通であることも判明した。

第3章においては、63.6 Ni-1 Co-Al 合金マルテンサイトの焼戻し組織の研究を行なった。

光学顕微鏡、硬度測定、電子顕微鏡による観察の結果、本合金を 300℃ 以上で時効することにより、マルテンサイトは、母相に変態することなく、一種のペイナイト様変態が生ずることが明らかとなった。硬度 (VH) 測定、電子顕微鏡観察の結果、本合金の焼戻し過程は 300~400℃ 間の低温側と 400℃ 以上の高温側とは異なることも判明した。以上の結果は、第2章において明らかとなった合金Aと合金Bとの間の変態モードの相違とも関連し、 $\beta$ -黄銅型のマルテンサイト変態に関する新しい知見を与えるものである。焼戻しマルテンサイトの結晶構造のうち 300~400℃ 時効による生成相について電子顕微鏡による電子線回折を行なった。その結果、その結晶構造は、マルテンサイト相の  $L1_0$  型構造の4倍の大きさの単位胞をもつ  $D_{2h}^{19}$  に属する構造であることが判明した。

第4章においては、マルテンサイト変態に伴う特異な現象として注目されている形状記憶効果に関する研究の経過と総括について述べた。この章では、形状記憶効果をマルテンサイト合金一般に共通の性質として捉え、形状記憶効果の出現の様相が異なる  $\beta$ -黄銅型合金と Fe 基合金(その他の純金属も含めて)の形状記憶効果の共通点および相違点を、それぞれの合金のマルテンサイトの変形モードから説明すべきであることを説いた。

第5章においては、 $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金の形状記憶効果とそれに関連する擬弾性挙動の例として 63.2 Ni-1 Co-Al 合金マルテンサイトに関する研究結果を示した。特に上記合金の形状記憶効果の出現が母相に逆変態する以前にすでに生ずるといふ特異な形状記憶効果を見出した。同様に室温から 300℃ 付近までの間の変形挙動を、研究し、本合金における擬弾性挙動と形状記憶効果との間の特別な関連について明らかにした。これらの挙動はまた第2章および第3章で示し

た合金 A (本合金) のマルテンサイト変態のモードとも関連して説明がなされた。また変形によるマルテンサイトの組織および構造の変化を電子顕微鏡観察し、本合金ではマルテンサイトは次のようなモードにより変形することを明らかにした。

$$M_I \text{ (thermal martensite)}$$

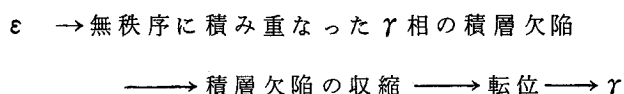
$$\xrightarrow{\text{〔変形応力〕}} \begin{cases} M_{II}^1 & (M_I \text{ と結晶構造を異にする S I M}) \\ M_{II}^2 & (M_I \text{ の兄弟晶の再配向による新しい配列}) \\ M_{II}^3 & (M_I \text{ 内部の双晶の成長、喰い合いによる一方の双晶の成長}) \end{cases}$$

以上の様な研究結果は、形状記憶効果の研究に新しい知見を付け加え、また形状記憶効果のより正しい解釈を与えるための重要な研究成果であると言える。

第 6 章においては、第 5 章に引き続き、合金 B (Co を含まない Ni-Al  $\beta_1$  相合金) の形状記憶効果と擬弾性挙動について研究を行なった。主として、圧縮試験による擬弾性挙動について研究し、また変形による表面組織の光学顕微鏡観察を行なった。その結果、合金 B では、合金 A と異なり形状記憶効果は母相への逆変態によることが判明した。これはまた両合金間の変態モードの相違に由来することが考察された。一方、擬弾性挙動については、両合金とも基本的には同一の機構で生ずることが確認され、特にマルテンサイトの変形モードは、第 5 章において示されたモデル図が本合金 (合金 B) においても有効であることが明らかとなった。第 5 章および第 6 章の観察結果をもとに、従来からの形状記憶、擬弾性に関するモデルを更に精密なものとするモデル図が提案された。

第 7 章においては、形状記憶効果を示す今ひとつの合金の例として、18-8 ステンレス鋼の形状記憶効果について研究を行なった。18-8 ステンレス鋼においては形状記憶効果による変形の回復は、 $\beta$ -黄銅型合金の場合と異なり部分的であった。光学顕微鏡および電子顕微鏡により、形状回復に対応する組織変化の観察を行なった結果、18-8 ステンレス鋼においては形状記憶効果は、変形による  $\epsilon$  相 (hcp) の形成あるいは成長と加熱による  $\epsilon$  相の  $\gamma$  相への逆変態によって生ずること、また  $\alpha'$  (bcc) マルテンサイトは Fe-30 Ni 合金 マルテンサイト 等と異なり、むしろ形状回復を妨げること、が判明した。また、形状回復が部分的になる原因として、 $\alpha'$  の形成、 $\gamma$  相の変形の二種の変形モードが  $\epsilon$  相形成 (成長) のモード以外に存在することによることを確めた。また、電子顕微鏡により  $\epsilon$  相マルテンサイトの逆変態過程を直接観察し、 $\epsilon$  相は次の過程を経て  $\gamma$  相に逆変態すること、および同一の  $\gamma$  結晶中に形成された  $\epsilon$  相であれば互いに方位を異にした場合 (兄弟晶) でももとの方位の  $\gamma$  相に逆変態すること、を初めて明らかにした。

$\epsilon$  は、



の過程を経て $\gamma$ 相に逆変態する。

第8章においては、Fe基マルテンサイト合金の形状記憶効果の今ひとつの例として、Fe-18.5Mn合金の形状記憶効果の研究を行なった。圧縮変形の歪回復を熱膨脹測定により定量的測定を行なう一方、電子顕微鏡により形状回復過程に対応する内部組織の変化を観察した。形状記憶効果による変形(歪)回復は、18-8ステンレス鋼と同様、部分的であった。形状回復性と予歪量との関係を熱膨脹測定により測定した結果、最初の変形量が大きい程、変形(歪)回復率は小さくなることが判明した。これは、先の18-8ステンレス鋼と基本的には一致したが、この原因はもっぱら、変形量の増大による $\epsilon$ 相の割合の増大にあると考えられる。電子顕微鏡観察の結果、Fe-18.5Mn合金の形状記憶効果は、(i)変形による $\epsilon$ 相の形成あるいは成長、(ii)加熱による $\epsilon$ 相の $\gamma$ 相への逆変態、によって生ずることが明らかとなった。また、18-8ステンレス鋼と同様、Fe-18.5Mn合金においても $\epsilon$ (hcp)相はもとの $\gamma$ (fcc)相の方位を記憶していることが明らかとなった。

第9章においては、いくつかの $\beta$ -黄銅型マルテンサイト合金およびFe基マルテンサイト合金において、試料を変形後、加熱・冷却のサイクルを加えると、このサイクルに伴い、変形前、変形後の試料形状が繰り返し実現することを見出し、この現象を可逆形状記憶効果：RSM効果と名付けた。このRSM効果は、これまでの形状記憶効果が、母相の形状のみを記憶し、しかも一回限りの「記憶」実現という限られた範囲での記憶現象であったのに比べ、極めて広い、すぐれた実用性を期待できるものである。本研究ではRSM効果の起因、機構について多くのマルテンサイト合金を用いて系統的な実験を行ない、以下のことを明らかにした。

- (i) RSM効果は、合金の種類、マルテンサイト相の構造を問わず、マルテンサイト合金を強く変形すると生ずる。
- (ii) 上記「強変形」は $\beta$ -黄銅型合金にあっては、マルテンサイト相の容易塑性流動領域を越える歪(或いは応力)に相当する。
- (iii) この強い変形の役割は、逆変態時に母相中に格子欠陥或いは何らかの歪場を形成することであり、これらが再冷却の際のマルテンサイト晶の成長の方向を規制することが、RSM効果の原因に他ならない。

更に本章では、RSM効果の機構に関するモデルを提案し、光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いてRSM効果に対応する組織変化を観察し、モデルの妥当性を裏付けた。

以上の観察結果をもとに、マルテンサイト変態に伴う「形状記憶効果」の統一的解釈の検討を行なった。

以上要するに本研究においては、Ni-Al $\beta_1$ 相合金、18-8ステンレス鋼、Fe-18.5Mn合金およびその他のマルテンサイト合金を用い、マルテンサイト変態のモード、格子欠陥の研究、お

よびマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果、擬弾性挙動の研究を行ないマルテンサイト変態と形状記憶効果との関係を明らかにした。本研究によれば、形状記憶効果はマルテンサイト変態を生ずるすべての合金、金属に共通の性質として理解でき、形状記憶効果の具体的な（巨視的な）実現の様子は、合金の変形モードに大きく依存することが明らかとなった。また、母相およびマルテンサイト相両相の形状をくり返し実現する可逆形状記憶効果を見出し、その機構を明らかにした。

以上の研究結果は、金属物理学の見地からみたマルテンサイト変態の今後の研究に指針を与えるばかりでなく、金属材料学的（或いは工学的）見地から考えても、マルテンサイト変態を応用した新しい金属材料の開発という新しい課題を設定し、かつそれに展望を与えるものと言える。

参 考 文 献

1. M.Hansen and K.Anderko: "Constitution of Binary Alloys", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1958, p.118.
2. H.Warlimont: Spec. Rep. 93, Physical Properties of Martensite and Bainite, The Iron & Steel Institute, 1965, p.58.
3. R.W.Guard and A.M.Turkalo: "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds", Ed. J.H.Westbrook, John Wiley & Sons, N.Y./London, 1960, p.141.
4. A.Ball: Met. Sci. J., 1(1967),47.
5. S.Rosen and J.A.Goebel: Trans. AIME., 242(1968), 722.
6. K.Enami, K.Shimizu and S.Nenno: Trans. JIM., 14(1973),161.
7. Y.K.Au and C.M.Wayman: Scripta Met., 6(1972),1209.
8. J.L.Smialek and R.F.Heheman: Met. Trans., 4(1973),1571.
9. G.V.Kurdjumov and L.G.Khandros: Dok. Akad. Nauk SSSR, 56(1949), No.2,211.
10. D.S.Lieberman, M.S.Wechsler and T.A.Read: J.Appl. Phys., 26(1955), 473.
11. K.Enami and S.Nenno: Met. Trans., 2(1971),1487.
12. H.Tas, L.Delaey and A.Deruyttere: Scripta Met., 5(1971),1117.
13. 江南和幸, 稔野宗次: 日本金属学会シンポジウム, 「熱弾性型マルテンサイトと形状記憶効果」, 1974年6月, 東京。
14. M.Chandrasekaran and K.Mukerjee: Mat. Sci. and Engineering, 13(1974),97.
15. " : ibid., 14(1974),97.
16. M.Hirabayashi and S.Weismann: Acta Met., 10(1962),25.
17. Z.Basinski and J.W.Christian: Acta Met., 2(1954),101.
18. R.Toth and H.Sato: Acta Met., 16(1968),413.
19. M.Oka, C.S.Lee and K.Shimizu: Met. Trans., 3(1972),37.
20. D.S.Lieberman; "Phase Transformation", ASM Seminar of the ASM, Oct. 1968,p.1.
21. A.Ball and R.E.Smallman: Acta Met., 14(1966),1517.
22. C.Zener: Phys. Rev., 71(1947),846.
23. P.B.Hirsch et al.,: "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworth, London, 1965.
24. M.V.Klassen-Neklydova: "Mechanical Twinning of Crystals", Consultant Bureau, New York, 1964.
25. M.J.Marcinkowski, N.Brown and R.M.Fisher: Acta Met., 9(1961),129.
26. R.G.Cope: J.Inst.Metals, 87(1958-59),330.
27. I.Lefever and L.Delaey: Acta Met., 20(1972),797.
28. L.Delaey and I.Lefever: Metall, 27(1973),1085.
29. 江南和幸, 稔野宗次: 日本金属学会1974年春期大会講演
30. 江南和幸, 藤沢政泰, 稔野宗次: 未発表(文献13で一部紹介)
31. W.J.Buehler, J.V.Gilfrich and R.C.Wiley: J.Appl. Phys., 34(1963),1475.
32. F.E.Wang, W.J.Buehler and S.J.Pickart: ibid., 36(1965),3232.
33. R.G.deLange and J.A.Zijderverd: ibid., 39(1968),2195.



34. 橋口隆吉：固体物理，1（1966），22。
35. L.C.Chang and T.A.Read: Trans AIME, 189(1951),47.
36. M.W.Burkart and T.A.Read: *ibid.*, 19(1953),1516.
37. A.Nagasawa and S.Kawachi: J. Phys. Soc. Japan, 30(1971),296.
38. K.Otsuka, K.Shimizu, J.Cornelis and C.M.Wayman: Scripta Met., 6(1972),377.
39. K.Otsuka and K.Shimizu: *ibid.*, 4(1970),469.
40. I.A.Arbusova and L.G.Khandros: Phys. Met. Metallog., 17(1964),No.3,68.
41. C.M.Wayman: Scripta Met., 5(1971),489.
42. A.Nagasawa: J.Phys Soc. Japan, 31(1971),136.
43. K.Enami, S.Nenno and Y.Minato: Scripta Met., 5(1971),663.
44. " : Trans.JIM.,18(1977),435.
45. K.Enami, A.Nagasawa and S.Nenno: Scripta Met., 9(1975),941.
46. A.Nagasawa: Phys. Stat. Soli.(a), 8(1971),531.
47. C.M.Wayman and K.Shimizu: Mat. Sci. J., 6(1972),175.
48. R.J.Wasilewski: Scripta Met., 5(1971),127.
49. N.Nakanishi, Y.Murakami and S.Kachi: *ibid.*, 5(1971),433.
50. A.Nagasawa, K.Enami, Y.Ishino, Y.Abe and S.Nenno: *ibid.*, 8(1974),1055.
51. Z.Nishiyama: Sci. Report RITU, 23(1934),637.
52. A.B.Greninger and V.G.Mooradian: Trans. AIME., 128(1938),337.
53. 大塚和弘：日本金属学会シンポジウム，「熱弾性型マルテンサイトと形状記憶効果」  
1974年6月，東京。
54. H.Tas, L.Delaey and A.Deruyttere: Z.Metallkde., 64(1973), 855 and 862.
55. " : J.Less Common Met.,28(1972),141.
56. E.Hornbogen and G.Wasserman: Z.Metallkde., 47(1956),427.
57. K.Otsuka: Japanese J.Appl.Phys., 10(1971),571.
58. 江南和幸、蓮沼純一、稔野宗次、永沢 耿：日本金属学会1974年秋期大会講演。
59. K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu: "Shape Memory Effects in Alloys",  
Ed. J.Perkins, Plenum, New York/London, 1975, p.327.
60. T.Saburi and S.Nenno: Scripta Met., 9(1975),887.
61. N.Nakanishi, T.Mori, S.Miura, Y.Murakami and S.Kachi: Phil.Mag.,  
28(1973),277.
62. H.Warlimont and L.Delaey: "Progress in Materials Science", vol.18,  
Pergamon, 1974.
63. T.Saburi, S.Nenno, J.Hasunuma and H.Takii: Proceedings of the 1st  
JIM International Symposium, "New Aspects of Martensitic Transformation",  
p.251.
64. K.Enami, A.Nagasawa and S.Nenno: *ibid.*, p.239.
65. C.M.Wayman: *ibid.*, p.159.
66. L.Delaey, R.V.Krishnan, H.Tas and H.Warlimont: J.Mat.Sci., 9(1974),1521.

67. R.V.Krishnan, L.Delaey, H.Tas and H.Warlimont: *ibid.*, 9(1974), 1536.
68. I.A.Arbuzova, Yu.N.Koval, V.V.Martynov and L.G.Khandros: *Phys. Met. Metallog.*, 37(1974), No.5, 195.
69. B.Cina: *J.Iron & Steel Inst.*, 179(1955), 230.
70. H.Otte: *Acta Met.*, 5(1957), 614.
71. 西山善次, 清水謙一, 盛川士郎: *日本金属学会誌*, 27(1963), 497.
72. H.Fujita and S.Ueda: *Acta Met.*, 20(1972), 759.
73. T.Tadaki, M.Tokoro and K.Shimizu; *Scripta Met.*, 8(1974), 1077.
74. C.M.Wayman: "Shape Memory Effects in Alloys", Ed. J.Perkins, p.1.
75. M.Ahlers: *Z.Metallkde.*, 65(1974), 636.
76. H.Schumann: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 38(1967), 647.
77. F.E.Wang and W.J.Buehler: *Appl. Phys. Letters*, 21(1972), 105.
78. A.L.Kuporev and L.G.Khandros: *Phys. Met. Metallog.*, 34(1972), No.5, 213.
79. 本間秀次: *日本金属学会誌*, 21(1957), 263.
80. L.Delaey and J.Thienel: "Shape Memory Effects in Alloys", Ed.J.Perkins, p.341.
81. J.Perkins: *Scripta Met.*, 8(1974), 1469.
82. B.I.Wasilewski: *Scripta Met.*, 9(1975), 417.
83. 鈴木秀次: *日本金属学会シンポジウム*, 「熱弾性型マルテンサイトと形状記憶効果」, 1974年6月, 東京。
84. G.V.Kurdjumov: 大阪大学工学部講演(金属学会関西支部開催), 1971年3月。
85. D.P.Dunne and C.M.Wayman: *Met.Trans.*, 4(1973), 147.
86. T.Saburi and S.Nenno: *Scripta Met.*, 8(1974), 1363.
87. R.Oshima and K.Adachi: *Japanese J.Appl.Phys.*, 14(1975), 563.
88. T.Ericsson: *Acta Met.*, 14(1966), 853.
89. H.Kubo, A.Hamabe and K.Shimizu: *Scripta Met.*, 9(1975), 1083.
90. E.Z.Vintaikin, V.A.Udovenko, A.I.Bichinashvili and D.F.Litvin: *Dok. Akad. Nauk SSSR.*, 222(1975), No.2, 322.
91. K.Takezawa and S.Sato: *Proceedings of the 1st JIM International Symposium*, "New Aspects of Martensitic Transformation", p.233.
92. K.Shimizu and K.Otsuka: "Shape Memory Effects in Alloys", Ed. J.Perkins, p.59.

## 謝

## 辞

本研究にあたり御懇切な御指導と御鞭達を賜りました稔野宗次教授に深く感謝申し上げます。

また清水謙一教授、堀茂徳教授、三谷裕康教授から有益な御助言を頂戴致しましたことに厚く感謝申し上げます。

大阪大学名誉教授西山善次先生には、折にふれ励ましのお言葉を頂戴し、感謝にたえません。

また学生時代の恩師、大阪大学名誉教授美馬源次郎先生の変らぬ暖い励ましにたいし心からの感謝を申し上げます。

最後に、本研究の遂行に際し、種々のご助力を戴いた大阪大学工学部金属材料工学、冶金工学両教室の同僚の皆様に感謝申し上げます。